I. Über colloidale Phosphate und Chromate von Schwermetallen. II. Synthese 1,1-diarylsubstituierter Sorbite.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

ACAD. MED. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Carl Küster
aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1908.

Erlangen 1908.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Prof. Dr. P. Hensel.

Dem Andenken meines Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0067

A. Theoretischer Teil.

Schon lange war die Tatsache bekannt, dass an sich unlösliche Niederschläge unter gewissen Bedingungen auf eine merkwürdige Art in Lösung bleiben konnten.

Graham war der erste Forscher, welcher sich mit dieser Erscheinung näher beschäftigte und welcher zu Anfang der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts für dieselbe eine befriedigende wissenschaftliche Erklärung fand. Von ihm stammt auch die heute noch gültige Einteilung in Krystalloïde, Körper, welche die tierische Membran zu passieren vermögen, und im Kolloïde, welche dies nicht können. Die Kolloïde wieder teilte er in die in Wasser oder sonstigen Lösungsmitteln löslichen »Sole« und in die durch Elektrolyte aus solchen Lösungen abgeschiedenen »Gele« ein. Erstere und letztere werden je nach dem Lösungsmittel, in welchem sie gelöst sind oder aus welchem sie abgeschieden wurden, in Organo- und Hydrosole[1]) und in Organo- oder Hydrogele eingeteilt.

Durch die optischen Versuche, welche besonders Tyndall mit kolloïdalen Lösungen anstellte, wurde die Tatsache erwiesen, dass es sich hier nur um Pseudolösungen handelte und die Beobachtungen mit

1) Schneider, Berichte der chem. Ges. XXIV, 2241,

dem von Siedentopf und Zsigmondi erfundenen Utramikroskop bestätigten dies. Diese Pseudolösungen haben mit den Suspensionen das gemeinsam, dass sie durch Elektrolyte zur Koagulation gebracht werden, wobei meist schon ein sehr geringer Zusatz des Elektrolytes genügt, um die ganze Menge des kolloïdal gelösten Körpers zur Abscheidung zu bringen. Es kann sich hiebei nicht um eine gewöhnliche chemische Fällung, weder um eine Ionenreaktion noch um eine Molekularreaktion handeln, denn einerseits ist es ziemlich gleichgültig, welche Ionen der Elektrolyt enthält und andrerseits steht die Menge des die Koagulation bewirkenden Elektrolyten in keinem stöchiometrischen Verhältnis zur Menge des Koagulums. Auch kann auf diese Ausfällung das Gesetz vom Gleichgewicht der Lösungen keine Anwendung finden. Bodländer[1]) konnte nachweisen, dass eine feine Suspension von Kaolin auch durch Zusatz einer äusserst geringen Menge stark verdünnter Salzsäure völlig zum Ausflocken gebracht wird, dass also sich diese Suspension analog den kolloïdalen Lösungen verhält.

Durch die Versuche Bredig's[2]), welcher nachwies, dass man durch elektrische Kathotenzerstäubung von Metalldrähten z. B. von Gold, Platin und Palladium, unter Wasser tatsächlich kolloïdale Lösungen, also Hydrosole der betreffenden Metalle erhält, wurde diese Eigenschaft der colloïdalen Lösungen bestätigt.

Die ersten als Hydrosole dargestellten Körper waren die Hydrosole der Kieselsäure und die Hydrate

1) Neues Jahrbuch für Mineralogie 1893. II. 147.

2) Bredig, anorg. Fermente. Leipzig 1901.

der Metalle der Eisengruppe. 1853 fand H. Kühn[1]) die lösliche Kieselsäure und 1861 beschrieb Graham[2]) das von ihm dargestellte Kieselsäurehydrosol.

1882 gelang es H. Schulze die Hydrosole des Arsensulfides[3]) und des Antimonsulfides[4]) darzustellen.

Nach den Sulfiden dieser beiden Elemente, waren es die Sulfide der Schwermetalle, welche in kolloïdaler Form hergestellt wurden. 1887 veröffentlichten W. Spring und de Boeck ihre Arbeit: Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal[5]); und zur selben Zeit beschrieb Eugen Prost das Hydrosol des Cadmiumsilfides[6]). 1888 berichtete dann Winssinger[7]) über 16 von ihm dargestellte Hydrosole von verschiedenen Metallsulfiden, welche er nach drei verschiedenen Methoden erhalten hatte. Die erste dieser Methoden hatte schon Spring zur Darstellung des Kupfersulfidhydrosoles angewendet. Dieselbe besteht darin, das Metallsulfid aus neutraler Lösung zu fällen und dann die anwesenden Salze durch Dekantieren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser zu entfernen. Bei der zweiten Methode wird das Sulfid in stark verdünnter Lösung erzeugt und die Salze durch Dialyse entfernt. Die dritte Methode endlich war die, nach welcher H. Schulze das Hydrosol des Arsensulfides herstellte. Man verwendet bei dieser Methode zur Herstellung des Sulfides eine Flüssigkeit, in welcher

1) Journal f. prakt. Chemie 59. 1.
2) Annalen 121. 36.
3) Journal f. prakt. Chemie [2] 25. 431.
4) Journal f. prakt. Chemie [2] 27. 320.
5) Bulletins de la soc. chim. 48. 165.
6) Bulletins de l'Academie des sciences de Bruxelles [3] 14. 312.
7) Bulletins de la soc. chim. 49. 452.

durch die Umsetzung keine Elektrolyte, sondern nur Wasser entsteht. Nach der ersten dieser Methoden stellte Winssinger besonders das Hydrosol des Quecksilbersulfides dar, während er zur Herstellung der meisten übrigen Sulfidhydrosole die zweite Methode anwendete, obwohl die so hergestellten Hydrosole nur sehr geringe Mengen der Sulfide enthielten.

Aber auch die Elemente wurden in den Kreis der Beobachtungen gezogen. Vom Schwefel war es schon längst bekannt, dass er sich bei der Zersetzung von gelbem Schwefelammonium mit einer Säure in einer so feinen Verteilung abscheidet, dass eine milchige Flüssigkeit entsteht, welche nicht durch Filtrieren, sondern nur durch langanhaltendes Kochen geklärt werden kann. Einen ähnlichen Zustand des Schwefels haben Stingl und Morawski[1]) in ihrer Arbeit über die Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd beschrieben. Lottermoser[2]) vermutete nun hierin als Erster eine Annäherung zum kolloïdalen Hydrosolzustand.

Das Hydrosol des Selens, des dem Schwefel so nahe verwandten Elementes, hatte 1885 schon H. Schulze[3]) beschrieben.

Schon früher hatten verschiedene Forscher Hydrosole von Metallen erhalten, ohne dieselben jedoch als solche zu erkennen.

Zsigmondi[4]) war nun der Erste, welcher den Cassius'schen Goldpurpur als das durch Zinnsäure geschützte Goldhydrosol erkannte, und dem es auch ge-

1) Journal f. prakt. Chemie [2] 20. 76.
2) Über anorganische Kolloïde 1901. Stuttgart.
3) Journal f. prakt. Chemie [2] 32. 390.
4) Annalen d. Chemie 301. 361.

lang, denselben synthetisch aus den Hydrosolen des Goldes und der Zinnsäure herzustellen. In neuerer Zeit gelangte er durch Reduktion einer verdünnten schwach alkalischen Goldchloridlösung mit Formaldehyd zu einer roten, vollkommen klaren Goldflüssigkeit[1]), welche alle Eigenschaften einer kolloïdalen Lösung zeigte.

Bredig[2]) stellte, wie schon erwähnt, Goldhydrosol durch Kathotenzerstäubung eines Golddrahtes unter Wasser dar, während A. Gutbier[3]) dasselbe durch Reduktion von Goldchloridlösung mit Hydrazinhydrat in starker Verdünnung erhielt. F. Henrich[4]) stellte dasselbe durch Reduktion mit mehrwertigen Phenolen und Resenscheck[5]) durch Reduktion mit Phenylhydrazinchlorhydrat dar. Jedoch ergaben alle diese Darstellungen nur sehr stark verdünnte Goldhydrosole.

Die Überführung des Silbers in den kolloïdalen Zustand ist hauptsächlich das Verdienst des amerikanischen Gelehrten Carey Lea[6]). Es gelang ihm eine Reihe schon durch ihre Farbe von einander unterschiedene Modifikationen des Silberhydrosols darzustellen. Versetzte er eine Lösung von Silbernitrat mit Ferrosulfat und Natriumcitrat, so erhielt er einen lilablauen Niederschlag, der sich in Wasser mit dunkelroter Farbe löste. Beim Trocknen zeigte derselbe blaugrüne Färbung mit Metallglanz. Aus der so er-

1) Liebigs Annalen 301. 29.
2) Anorganische Fermente, Leipzig 1901.
3) Zeitschrift für anorg. Chemie 31. 449.
4) Berichte d. chem. Gesellschaft. XXXVI. 609.
5) Dissertation 1904.
6) Berichte d. chem. Gesellschaft: Referat. XXII. 645.

haltenen Lösung konnte er durch Zusatz von Alkalisulfat ein blauschwarzes und durch Zusatz von Magnesiumsulfat ein braunrotes Präparat herstellen. Eine beständigere Modifikation erhielt er dadurch, dass er zu einer Silbernitratlösung Seignettesalz und Ferrosulfat zugab, wodurch ein blauschwarzer Niederschlag entstand, der beim Trocknen Goldglanz annahm und 97% Silber enthielt. Von der Meinung hier, allotropes Silber vor sich zu haben, kam Carey Lea[1]) dadurch ab, dass er kolloïdales Silber, welches er aus Silbernitrat mit alkalischer Dextrinlösung erhalten hatte, durch chemische und physikalische Einwirkungen in die oben beschriebenen Modifikationen umwandeln konnte. Fällte er Lösungen des mit alkalischer Dextrinlösung hergestellten Silberhydrosols mit konzentrierter Salzsäure, so erhielt er neben wechselnden Mengen von Chlorsilber gewöhnliches weisses Silber. Unterwarf er diese Lösung der Einwirkung verschiedener Energieformen, so z. B. der Elektrizität, der Wärme oder der mechanischen Arbeit, so erhielt er neben weissem gewöhnlichem Silber stets intermediäre Formen von gelber Farbe und einen unveränderten Rest. Durch chemische Einwirkungen gelangte er, wie schon erwähnt, zu Modifikationen von rotem, gelben, grünen und goldfarbenen Silber.

Eine genügende Erklärung für das Auftreten dieser Farbenunterschiede wurde noch nicht gegeben, und die Frage, ob es sich bei den verschiedenen Modifikationen um verschiedene Oxydationsstufen oder um verschiedene Dichtigkeitszustände des Silber handelt, wird verschieden beantwortet. Muthmann[2])

1) Berichte d. chem. Gesellschaft: Referat. XXIV. 296.

2) Berichte d. chem. Gesellschaft XX. 983.

bestreitet ganz entschieden, dass hiebei Silberoxydulverbindungen auftreten und wies in einer längeren Arbeit nach, dass es sich hier um Gemisch von Silber und Silberoxyd handle. Trotzdem stellt jedoch v. d. Pfordten[1]) die Behauptung auf, dass er durch Reduktion alkalischer Silberlösung niedere Oxydationsstufen erreicht habe.

Im Anschluss daran, dass Carey-Lea verschiedene Energieformen auf die Lösung des Silberhydrosols einwirken liess, sei hier noch der Versuche Zsigmondi's[2]), die kolloïdale Natur eines Körpers mit Hilfe der Elektrolyse zu beweisen, gedacht. Da es bereits bekannt war, dass Kolloïde mit der negativen Elektrizität wandern, ohne hiebei die Membran zu passieren, so zeigte Zsigmondi, dass man durch den elektrischen Strom Kolloïde an der Membran abscheiden könne. Zu diesem Zwecke brachte er in die in einem Dialysator befindliche Lösung von Goldpurpur, die aus Platin bestehende negative Elektrode, während sich die positive Elektrode ebenfalls aus Platin im Aussenwasser befand. Beim Durchleiten eines hochgespannten Stromes schied sich nun das Kolloïd innerhalb der Membran an dieser im Laufe einer Stunde ab. Nach Unterbrechung des Stromes ging es jedoch wieder in Lösung.

Lottermoser und E. v. Meyer[3]) untersuchten nun die Einwirkung von Säuren und Salzen auf kolloïdales Silber, wobei sie fanden, dass durch Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure stets fein verteiltes ge-

1) Berichte d. chem. Gesellschaft XXVIII. 1407.
2) Annalen d. Chemie 301. 368.
3) Journal f. prakt. Chemie 56. 241.

wöhnliches Silber ausgefällt wird. Bei der Fällung mit Salzsäure erhält man Chlorsilber, Subchlorid und unlösliches graues Silber in verschiedenen Mengen, welche je nach der Stärke der Säure wechseln.

Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse durch E. A. Schneider[1]) ergab, dass durch Zusatz von Salzsäure zu dem nach der Methode von Carey Lea dargestellten Silberhydrosol stets neben dem Gel des Silbers Chlorsilber ausfällt; wobei umsomehr von letzterem entsteht je mehr Salzsäure zugesetzt wurde. Wurde nur wenig Salzsäure angewendet, so entstand neben viel Silbergel wenig Chlorsilber, dagegen gab das Filtrat auf Zusatz von mehr Salzsäure einen Chlorsilberniederschlag, was darauf schliessen lässt, dass bei dem ersten Zusatz von Salzsäure sich ein Subchlorid gebildet habe. Hiefür spricht auch die rosenrote Färbung des Chlorsilbers, welches dem metallischen Silber beigemengt war.

Die Darstellung eines dem Cassius'schen Goldpurpur analogen Silberpurpurs gelang Lottermoser[2]) dadurch, dass er eine 10% ige Silbernitratlösung nach dem Versetzen mit der gleichen Menge einer 10%igen Ammoniumcitratlösung und etwas Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaktion in eine Lösung von 4 gr Zinnchlorür in wenig Wasser eingoss, nachdem diese zuvor unter Zusatz von 150 cm^3 einer 5%igen Ammoniumcitratlösung durch Ammoniak genau neutralisiert worden war. Hiebei schied sich das feste Hydrosol des Silberpurpurs als ein schwarzvioletter feiner Niederschlag aus, welcher mit reinem Wasser ein tiefbraunes flüssiges Hydrosol bildet.

1) Berichte d. chem. Gesellschaft XXIV. 3370.

2) Anorganische Kolloïde, Stuttgart 1901. pag. 53.

Die hierauf von Lottermoser[1]) unternommenen Versuche auf analoge Weise wie die Silberverbindungen auch Quecksilberverbindungen herzustellen, blieben resultatlos, da Ferrosalzlösungen auf Merkurosalze nicht einwirken. Weitere Versuche Merkurosalzlösungen bei Gegenwart von beständigen Kolloïden durch Phenylhydrazin, Traubenzucker oder Acetaldehyd zum kolloïdalen Metall zu reduzieren lieferten nur gewöhnliches graues Quecksilber. Dagegen gelang es durch Anwendung von Zinnchlorürlösung eine schwach angesäuerte Merkuronitratlösung zu reduzieren, so dass eine tiefbraune kolloïdale Lösung entstand. Jedoch schied sich aus derselben rasch ein graues Pulver ab, welches aus Calomel und Quecksilber bestand, ohne dass es möglich gewesen wäre, diese Zersetzung durch Zusatz von Eiweiss hintanzuhalten. Als geeignetstes Reduktionsmittel erwies sich eine verdünnte schwach saure Lösung von Stannonitrat, welche mit verdünnter Merkuronitratlösung eine braune kolloïdale Lösung liefert. Aus derselben wurde durch Ammoniumcitrat ein dunkelbrauner Niederschlag gefällt, welcher im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zu einer silberglänzenden Masse eintrocknet, die sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe löst. Gleich dem Gold- und Silberpurpur sind dem löslichem Quecksilber geringe Mengen von Zinn beigemengt, welche nicht entfernt werden konnten ohne die Löslichkeit des Präparates zu gefährden. Aus diesem kolloïdalen Quecksilber konnte Lottermoser und E. v. Meyer[2]) ebenso wie aus kolloïdalem Silber die kolloïdalen Halogenverbindungen gewinnen.

1) Anorganische Kolloïde, Stuttgart 1901. pag. 55.

2) Journal f. prakt. Chemie 56, 247 u. 57, 543.

Der nächste Gegenstand der Untersuchungen Lottermosers[1]) war die Gewinnung des Kupferhydrosols. Zur Herstellung desselben löste er 8,5 gr Kupferchlorid in wenig Wasser und verdünnte diese Lösung nach Zusatz von 16 gr Weinsäure und von 30 cm^3 Natronlauge vom spez. Gewicht 1,365 zum Liter. Hierauf bereitete er eine Lösung von 15 gr Zinnchlorür mit 50 gr Weinsäure, welche er mit 85 cm^3 der erwähnten Natronlauge versetzte und verdünnte zu 300 cm^3. Das Gemisch dieser beiden Lösungen wurde hierauf solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der sich bildende feine, anfangs gelbe Niederschlag vollkommen schwarz geworden war. Natürlich enthält auch dieses Präparat Zinn und zwar wahrscheinlich als Zinnsäure.

Bei den Versuchen Lottermosers über die Herstellung kolloïdalen Quecksilbers wurde schon erwähnt, dass zur Konservierung der kolloïdalen Quecksilberlösungen ein Zusatz von Eiweiss angewendet wurde. Wenn derselbe auch nicht ganz die gewünschte Wirkung erzielte so verzögerte er doch die Ausscheidung von unlöslichem Quecksilber auf längere Zeit. Die gleiche Erscheinung beobachteten Lottermoser und E. v. Meyer[2]) auch beim kolloïdalem Silber. Es wird nämlich eine mit Eiweiss versetzte Lösung des Silberhydrosols erst dann zur Gelbildung gebracht, wenn auch das Eiweiss gelatiniert wird. Es wird also in diesem Falle das wenig beständige Silberhydrosol durch das beständigere Kolloïd Eiweiss gegen die Wirkung des Elektrolytes geschützt.

1) Anorganische Kolloïde, Stuttgart 1901 pag. 61.
2) Anorganische Kolloïde, Stuttgart 1901. pag. 50.

Credé[1]) wies darauf hin, dass auf dieses Verhalten wahrscheinlich die antiseptische Wirkung des kolloïdalen Silbers zurückzuführen sei. Es wird nämlich durch das Eiweiss des Blutes die Abscheidung des unlöslichen Silbers, welche durch das im Blut gleichfalls vorhandene Natriumchlorid bewirkt werden müsste, verhindert und es so ermöglicht, dass das kolloïdale Silber den verschiedenen Teilen des Organismus zugeführt wird.

Eine sehr merkwürdige Beobachtung, welche auch für diese Ansicht spricht, die aber damals noch nicht richtig erkannt worden war, hatte schon früher O. Loew[2]) gemacht. Mischte er nämlich ammoniakalische Lösungen von Silberalbuminat und Silbernitrat und digerierte bis zur beginnenden Metallabscheidung so konnte er durch Zusatz von Schwefelsäure einen braunen flockigen Körper ausfällen, welcher sich nur in verdünnten Säuren und in verdünnten Alkalien, nicht aber in Wasser oder Alkohol löste und dessen Silbergehalt 32% betrug. Erwärmte er aber die bezeichnete Mischung unter Zusatz von Kalilauge, so erhielt er beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine schwarze Fällung, die sich in Ammoniak mit grüner Farbe löste und beim Trocknen einen silberglänzenden Körper mit 77% ergab. Loew glaubte, dass hier Verbindungen von verschiedenen Mengen molekularen Silbers mit teilweise oxydierten Silberalbuminat vorlägen, wobei er der damals noch herrschenden Ansicht folgte, dass in sogenannten Metalleiweissverbindungen das Metall sich in organischer, also nicht ionisierbarer Form befände, so wie dies z. B. bei den

1) Journal f. prakt. Chemie 56. 241.

2) Berichte d. chem. Gesellschaft XVI. 2707.

Grignard'schen metallorganischen Verbindungen tatsächlich der Fall ist.

Lobry de Bruyn[1]) veröffentlichte 1900 seine Beobachtungen über den physikalischen Zustand von in Wasser unlöslichen Stoffen, welche in einem gelatinösen Mittel gebildet sind. Auf Grund der Beobachtungen, dass viele Stoffe, welche in Wasser unlösliche Niederschläge bilden, in gelatinöser Lösung gelöst bleiben, äusserte er die Ansicht, dass die Gelatine die zur Erzeugung der Niederschläge führenden Reaktionen absolut nicht verhindere, dass sie aber wohl zur Erhaltung des kolloïdalen Zustandes, der meist auch in wässeriger Lösung der Abscheidung des Niederschlages vorausgeht, sehr viel beitrage. Mischte er in der Wärme eine Lösung von reiner Gelatine mit einer Lösung eines Elektrolyten z. B. Silbernitrat und brachte er zu dieser Mischung eine aequimolekulare Lösung eines anderen Elektrolyten z. B. Bromkalium, nachdem dieselbe ebenfalls mit Gelatine vermischt war, so erhielt er eine kolloïdale Lösung des Körpers, welcher sonst als Niederschlag ausgefallen wäre, also im genannten Beispiel Silberbromid. Es gelang ihm so eine ganze Reihe kolloïdaler Lösungen herzustellen, so die Sulfide und Hydroxyde der Schwermetalle, Kupfer- und Eisenferrocyanür, Silberchromat und die Halogenverbindungen des Silbers.

Aber auch nach dieser Darstellungsweise gelang es noch nicht die kolloïdalen Lösungen in höherer Konzentration zu liefern und auch hier führten die Versuche aus dem flüssigen Hydrosol ein festes zu erhalten nur zur Coagulation und zur Gelbildung.

1) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 19. 236.

Daher waren die von C. Paal[1] gefundenen Darstellungsweisen kolloïdaler Metalle, welche es gestatteten nicht nur feste, sondern auch in diesem Zustande jahrelang haltbare Hydrosole zu gewinnen, von grösster Bedeutung. Eine Veröffentlichung W. Fahrions[2]) über die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf die Eiweiss und Leim gebenden Substanzen war der Anstoss zu weiteren Forschungen über das Verhalten ätzender Alkalien gegen Proteïnstoffe. C. Paal zeigte, dass die von Fahrion als Proteïnsäure bezeichnete Substanz, welche durch die Einwirkung von Salzsäure auf durch Natronlauge zersetzte Proteïnkörper entsteht, aus nichts anderem als aus alkohollöslichen Glutin-, bezw. Albuminpepton-Chlorhydraten bestand. C. Paal untersuchte nun die Einwirkung verdünnter Aetzalkalien in der Wärme auf Albumin und fand dabei, dass dasselbe sich in der Wärme fast vollkommen löst. Aus dieser Lösung fällt durch Ansäuren ein Teil der als Alkalisalze in Lösung befindlichen Produkte, während ein anderes ähnliches Produkt noch in Lösung bleibt. Da diese beiden Körper den Charakter von Amidosäuren haben, so nannte C. Paal in Anlehnung an die Protalbinstoffe Danikewsky's das nach Zersetzung von Albumin mit Alkalien durch Säure ausfällbare Produkt »Protalbinsäure« und das im Filtrat derselben enthaltene »Lysalbinsäure.« Diese beiden Säuren zeigen nun eine spezifische, hohe schützende Wirkung Kolloïden gegenüber, so dass es mit ihrer Hilfe gelang, jahrelang haltbare Metallhydrosole zu gewinnen; ja

1) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXV. 2195—2244.

2) Chemiker-Zeitung 1895. 19. 1000.

sogar ganz unlösliche organische Verbindungen wie Indigo[1]) konnten damit in Hydrosole übergeführt werden. Gemäss ihrem Säurecharakter vermögen diese beiden Spaltungsprodukte auch Metallsalze zu bilden, und zwar sind bei beiden Säuren die Salze der Alkalien und Erdalkalien leicht, die der übrigen Metalle schwer- oder unlöslich. Diese Schwermetallsalze zeigen aber die merkwürdige Eigenschaft sich in Kalium- und Natriumkarbonat und Hydroxyd derart zu lösen, dass man in den Lösungen die Schwermetalle nicht mehr mit den gewöhnlichen analytischen Reagentien nachweisen kann[2]). Da die nativen Eiweissstoffe dasselbe eigenartige Verhalten zeigen, so nahm man früher an das Metall befinde sich in den Eiweisskörpern in sogenannter organischer Bindung, also in nicht ionisierter Form.

C. Paal konnte jedoch durch zahlreiche Versuche nachweisen, dass das Schwermetall in ganz anderer Form in den alkalischen Lösungen der Lysalbin- und Protalbinsäure enthalten sein müsse. Zuerst wies er nach, dass diese Schwermetallsalze, wie die aller organischen Säuren, durch Mineralsäuren rasch zersetzt werden, so dass man schon nach ganz kurzer Dialyse gegen Wasser bei einem angesäuerten Schwermetallsalz der Protalbin- oder Lysalbinsäure das Schwermetall im Aussenwasser nachweisen konnte, während bei der Dialyse der in Alkali gelösten Schwermetallsalze keine Spur des Schwermetalles im Aussenwasser nachzuweisen ist, obwohl sich protalbinsaures und lysalbinsaures Alkali im Diffusat

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1902 pag. 1090.

2) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXV. II. 2206.

findet. Wäre das Schwermetall, gemäss der früheren Anschauung in »organischer« Bindung in den Säuren vorhanden, so hätte es doch mit diesen diffundieren müssen. Löst man ferner das Silbersalz einer der beiden Säuren statt in Kalium- oder Natriumhydroxyd in wässerigem Ammoniak so findet man schon nach kurzer Zeit beim Dialysieren das Silber als Silberoxyd-Ammoniak im Aussenwasser. Da C. Paal durch besondere Versuche nachgewiesen hat, dass Silberoxyd-Ammoniak diffundierbar ist, so muss aus der Lösung von protalbinsäurem oder lysalbinsaurem Silber in Ammoniak das Ammoniak das Silber frei gemacht und als Silberoxyd-Ammoniak gelöst haben. Bei der Annahme einer festen »organischen« Bindung wäre es aber nicht erklärlich wie Ammoniak das Silber in beiden Salzen hätte lösen sollen, nachdem Kalium und Natriumhydroxyd dies nicht vermocht haben.«

Gestützt auf diese Versuche konnte C. Paal in Bezug auf seine Hydrosole die These aufstellen, »dass beim Auflösen der Schwermetallsalze der Lysalbin- und Protalbinsäure in ätzenden fixen Alkalien das Schwermetall in Form seines Hydroxydes bezw. Oxydes durch Alkali verdrängt und infolge einer spezifisch schützenden Wirkung der beiden Eiweissderivate nicht unlöslich abgeschieden wird, sondern kolloïdal gelöst bleibt.«

Es wurden seither im Paal'schen Institut schon eine Reihe von Metallen und Metallsalzen auf diese Weise als Kolloïde hergestellt und das Verhalten derselben hat in jeder Beziehung die Richtigkeit der von Paal aufgestellten These über die chemische

Natur dieser Eiweissderivate und über ihre Wirkungsweise bei der Bildung kolloïdaler Lösung bewiesen.

Von den im Paal'schen Institut angefertigten Arbeiten sind besonders zu nennen die Untersuchungen von Koch über die Herstellung von kolloïdalem Selen und Tellur, von Voss über kolloïdaler Silbersalze, von Fisseler über kolloïdale Verbindungen des Eisens, Mangans und Kupfers, von Leuze über kolloïdale Kupfer-, Quecksilber- und Bleiverbindungen, von Amberger über Kolloïde der Platingruppe.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Paal beschäftigte ich mich mit der Herstellung der kolloïdalen Phosphate und Chromate von Eisen, Quecksilber, Blei, Kupfer, Nickel und Kobalt mit Hilfe der Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure. Die Methoden der Darstellung sowie die Eigenschaften der erhaltenen Präparate sollen im experimentellen Teil näher besprochen werden.

B. Experimenteller Teil.

Zu meinen Versuchen verwendete ich wie schon erwähnt, die Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure, welche ich nach der von C. Paal[1]) angegebenen Methode darstellte.

Als Ausgangsmaterial diente das käufliche Eialbumin. 100 Teile desselben wurden in kleinen Anteilen in eine Lösung von 15 Teilen Aetznatron in 500 Teilen Wasser eingetragen und eine möglichst gleichmässige Verteilung durch Umrühren bewirkt. Hierauf wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich nach ca 1 h die 100 gr Albumin mit Ausnahme eines geringen flockigen Restes völlig gelöst hatten. Beim Erhitzen machte sich deutlich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nachdem die ungelösten Teile durch Filtration entfernt waren wurde die Lösung in einer grossen Porzellanschale so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt als noch ein Niederschlag entstand, wobei unter heftigem Aufschäumen eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfand. Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen hatte sich die von C. Paal als Protalbinsäure bezeichnete Substanz in kleinen Flocken abgeschieden, welche nun abfiltriert und mit wenig Wasser nachgewaschen wurden.

1) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXV. 2197.

Um aus der Säure selbst das Natriumsalz herzustellen wurde der auf dem Filter befindliche Niederschlag in überschüssiger Natronlauge gelöst und die Lösung dialysiert. Bei täglich zweimaligem Wasserwechsel war zwar die Reinigung nach vier Tagen beendet, da dann Silbernitrat mit dem Aussenwasser keine dunkle Abscheidung von Oxyd mehr gab, sondern nur noch eine weisse flockige Fällung, welche nach dem Kochen mit wenig Salpetersäure unter Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wieder verschwand, trotzdem wurde aber noch zwei weitere Tage die Dialyse fortgesetzt. Hierauf wurde der Dialysatoreninhalt filtriert, in einer Schale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren, um die Hautbildung zu verhindern, eingedampft und der Rückstand zum völligen Trocknen noch heiss in ein Vakuum über Schwefelsäure gebracht. Hiebei erstarrte das Salz zu einer honiggelben porösen Kruste. Zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurden 3 gr desselben im Vakuum bei 100° getrocknet.

Bestimmung des Natrium im protalbinsauren Natrium-Analysen: Es gaben:

1. 0.6235 gr Substanz = 0.0721 gr Na_2SO_4 = 3.75% Na
2. 0.7304 „ „ = 0.0836 gr Na_2SO_4 = 3.71% Na
3. 0.6853 „ „ = 0.0799 gr Na_2SO_4 = 3.78% Na
4. 0.5354 „ „ = 0.0618 gr Na_2SO_4 = 3.74% Na

Zur Darstellung des Natriumsalzes der Lysalbinsäure wurde das Filtrat der Protalbinsäure mit Natronlauge neutralisiert, dann etwas eingedampft und hierauf in der Kälte mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde dann wie jene des protalbinsauren Natriums durch Diffussion in gleicher Weise gereinigt, nach vollzogener Reinigung nur

noch einen Tag dialysiert, dann eingeengt und ebenfalls im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Trockne aufbewahrt. Das so erhaltene lysalbinsaure Natrium stellte eine hellgelbe poröse Kruste dar. Zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurden wieder 3 gr im Vakuum bei 100° getrocknet.

Bestimmung des Natriums im lysalbinsauren Natrium.

Analysen: Es ergaben:

1. 0.7214 gr Substanz = 0.1597 gr Na_2SO_4 = 7.18% Na
2. 0.7803 gr Substanz = 0.1699 gr Na_2SO_4 = 7.06% Na
3. 0.6524 gr Substanz = 0.1465 gr Na_2SO_4 = 7.28% Na
4. 0.8230 gr Substanz = 0.1817 gr Na_2SO_4 = 7.16% Na

Es beträgt also der Natriumgehalt

I. des protalbinsauren Natriums 3.74% und der
II. des lysalbinsauren Natriums .7.10%

a) Kolloïdale Phosphate.

I. Kolloïdales Nercuriphosphat. $Hg_3(PO_4)_2$.

a) Aus Protalbinsäure.

1) 3.0 gr protalbinsauren Natriums wurden in 50,0 gr Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, hierauf auf 150 cm^3 verdünnt uud zu dieser Lösung konzentrierte kalte Sublimatlösung zugefügt, bis dieselbe keinen Niederschlag mehr verursachte. Hierauf wurde unter stetem Umschütteln Natriumphosphatlösung (10%ig) Na_2HPO_4 zugesetzt, wobei ungefähr 200 cm^3 derselben angewendet wurden. Da sich ein ganz geringer Teil des Quecksilbersalzes der Protalbinsäure nicht mehr gelöst hatte, so wurde durch ein gehärtetes Filter abfiltriert und das Filtrat gegen Wasser dialysiert. Nachdem während der beiden

ersten Tage das Aussenwasser je dreimal, von da ab täglich zweimal gewechselt wurde, zeigte dasselbe am fünften Tage mit Silbernitrat keine Chlor- und keine Phosphorsäurereaktion mehr. Der Inhalt des Dialysators stellte nunmehr eine hellgelbe Lösung dar, welche auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingeengt wurde und die in vacuo über Schwefelsäure zu einer gelblich weissen Kruste erstarrte. Die Ausbeute betrug 5.7 gr.

Zur Analyse wurden hievon 3 gr in vacuo bei 100° getrocknet. Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass zuerst im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure bei 250—300° zersetzt wurde, dann wurde der Bombenrohrinhalt in ein Becherglas gespült, mit Wasser verdünnt und hierauf das Quecksilber als Sulfid gefällt. Ehe das so erhaltene Merkurisulfid zur Wägung gebracht werden konnte, musste mit Schwefelkohlenstoff der beigemengte Schwefel extrahiert werden. Im Filtrat des Quecksilbersulfidniederschlages wurde nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffes die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) gefällt und dann als Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$) gewogen. Aus dem Filtrat der Phosphatfällung wurde das Magnesium mit Ammonkarbonat entfernt und dann nach Vertreiben der Ammonsalze das Natrium als Natriumsulfat bestimmt.

	Analyse:	Es ergaben:
I.	1.5682 gr Substanz	0.5712 gr $HgS = 31.39\%$ Hg
	1.5682 „ „	0.0903 „ $Na_2SO_4 = 1.87\%$ Na und
	1.5682 „ „	0.2279 „ $Mg_2P_2O_7 = 12.40\%$ PO_4.

Berechnet man den Gehalt an Phosphorsäure auf die Metalle so ergibt sich

31.39% Hg entsprechen 9.94% PO_4 und
1.87% Na „ 2.57% PO_4

Berechnet: 12.51% PO_4 Gefunden 12.40%

II. 1) 2733 gr Substanz ergaben:
0.4644 gr HgS = 31.43% Hg entsprechend 9.95% PO_4
0.0747 „ Na_2SO_4 = 1.89% Na „ 2.58% PO_4
0.1853 „ $Mg_2P_2O_7$ = 12.36% PO_4
Gefunden 12.36% PO_4
Berechnet 12.53% PO_4. —

Das so erhaltene feste Hydrosol löste sich $^1/_2$ Jahr nach seiner Herstellung bei Zusatz eines Tropfen Natronlauge wieder vollständig in Wasser. Die 1%ige wässerige Lösung, wurde durch Zusatz des halben Volumens $^1/_{10}$ normaler Natriumchloridlösung nach einigen Minuten, durch Zusatz von der gleichen Menge $\frac{n}{10}$ Calciumchloridlösung fast sofort zur Gelbildung gebracht.

b) aus lysalbinsaurem Natrium.

2) 3,0 gr lysalbinsaures Natrium wurde in 50 cm³ Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, die Lösung auf 150 cm³ verdünnt und dann hiezu solange kalte gesättigte Sublimatlösung zugegeben, bis diese keinen Niederschlag mehr verursachte. Hierauf wurde unter stetem Umschütteln jedoch ohne Erwärmen ca. das gleiche Volum 10%iger Natriumphosphatlösung, also 200 cm³ zugesetzt, wodurch sich das lysalbinsaure Quecksilber sich bis auf einen ganz geringen Teil vollkommen löste. Nachdem es von diesem ganz geringen nicht löslichen Teil durch Filtrieren gereinigt war, wurde es fünf Tage gegen Wasser dialysiert, wobei in den beiden ersten Tagen das Aussenwasser täglich dreimal, dann täglich zwei-

mal gewechselt wurde. Nachdem sich am sechsten Tag keine Phosphorsäure- und keine Chlorionen im Aussenwasser nachweisen liessen, wurde der Dialysatorinhalt auf dem Wasserbade eingeengt und dann in vacuo über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Es hinterblieb eine fast rein weisse poröse Masse, welche sich $^1/_2$ Jahr nach ihrer Herstellung noch völlig in Wasser zu einer kolloïdalen Lösung löst. Eine $1^0/_0$ige Lösung des kolloïdalen Quecksilberphosphates wurde durch das halbe Volumen $\frac{1}{10}$ normaler Calciumchloridlösung sofort, durch ebensoviel $\frac{1}{10}$ normaler Natriumchloridlösung in einigen Minuten zur Gelbildung gebracht.

Die Analyse war analog der, des kolloïdalen Quecksilber aus protalbinsaurem Natrium.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.7428 gr Substanz

0.9130 gr HgS = $45.15^0/_0$ Hg.
Diese entsprechen $14.30^0/_0$ PO_4.

0.1193 gr Na_2SO_4 = $2.22^0/_0$ Na.
Diese entsprechen $3.06^0/_0$ PO_4.

0.3243 gr $Mg_2P_2O_7$ = $17.05^0/_0$ PO_4.
Berechnet: $17.36^0/_0$ PO_4.

II. 1.4963 gr Substanz:

0.7870 gr HgS = $45.32^0/_0$ Hg.
Diese entsprechen $14.38^0/_0$ PO_4.

0.1061 gr Na_2SO_4 = $2.30^0/_0$ Na.
Diese entsprechen $3.16^0/_0$ PO_4.

0.3055 gr $Mg_2P_2O_7$ = $17.42^0/_0$ PO_4.
Berechnet: $17.54^0/_0$ PO_4.

II. Kolloïdales Mercurophosphat Hg_3PO_4.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

3) Es wurden ebenfalls 3 gr protalbinsauren Natriums in 50 cm³ Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, dann 150 cm³ verdünnt und in diese Lösung unter stetem Umschütteln und schwachem Erwärmen solange Merkuronitrat zugegeben, bis kein Niederschlag mehr entstand. Hierauf wurde unter Erwärmen ca. 200 cm³ Natriumphosphat zugegeben, dann filtriert, dialysiert eingedampft und im Vakuum abgedunstet. Es hinterblieb hiebei eine graue poröse Masse, welche sich nach $^1/_2$ Jahr nach der Herstellung in Wasser kolloïdal löste. Aus dieser bräunlichen Lösung, welche schwach grünlich fluorescierte wurde schon durch ganz geringe Mengen von $\frac{1}{10}$ normal Calciumchloridlösung und $\frac{1}{10}$ normal Natriumchloridlösung zur Ausflockung gebracht. Die Analyse war der des Merkuriphosphates vollkommen analog, da ja im Bombenrohr das Merkuroion doch durch die Salpetersäure in das Merkuriion übergeführt wurde.

Analysen. Es ergaben:

I. 1,8320 gr Substanz

0.8177 gr HgS = 38.47% Hg

dies entspricht: 6.09% PO_4

0.0987 gr Na_2SO_4 = 1.75% Na

dies entspricht: 2.40% PO_4

0.1787 gr $Mg_4P_2O_7$ = 8.32% PO_4

Berechnet 8.49% PO_4.

II. 1.7688 gr Substanz:

0.7921 gr HgS = 38.59% Hg

dies entspricht: 6.11% PO_4.

0.0993 gr Na_2SO_4 = 1.82% Na
dies entspricht: 2.43% PO_4.

0.1741 gr $Mg_2P_2O_2$ = 8.40% PO_4.
Berechnet: 8.54% PO_4.

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

4) Es wurden ebenfalls 3,0 gr lysalbinsaures Natrium gelöst und zu dieser Lösung Merkuronitrat zugegeben, bis dasselbe keinen Niederschlag mehr erzeugte. Hierauf wurde unter Umschütteln und schwachem Erwärmen mit 10%iger Natriumphosphatlösung versetzt bis sich der Niederschlag fast völlig gelöst hatte. Dann wurde filtriert, das Filtrat fünf Tage gegen Wasser dialysiert, auf dem Wasserbade eingeengt und in vacuo über Schwefelsäure völlig getrocknet. Es hinterblieb eine hellgraue poröse Masse, welche sich $^1/_2$ Jahr nach ihrer Herstellung völlig in Wasser zu einer kolloïdalen Lösung auflöste. Diese Lösung war bei höherer Konzentration tief braun mit grünlicher Fluorescenz im auffallenden Licht. Durch Zusatz nur geringer Mengen von $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung wurde eine 1%ige kolloïdale Lösung fast augenblicklich zum Ausflocken gebracht. Zur Analyse wurden von der 5 gr betragenden Ausbeute 3,6 gr in vacuo bei 100° getrocknet. Die Analyse selbst war der des kolloïdalen Merkuriphosphates vollkommen analog.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.6345 gr Substanz
0.8090 gr HgS = 42.65% Hg
welche 6.75% PO_4 entsprechen.
0.0816 gr Na_2SO_4 = 1.62% Na
welche 2.22% PO_4 entsprechen.

0.1864 gr $Mg_2P_2O_7$ = 8.79% PO_4
Berechnet 8.97% PO_4

II. 1.8927 gr Substanz

0.9331 gr HgS = 42.48% Hg
welche 6.73% PO_4 entsprechen.

0.0846 gr Na_2SO_4 = 1.45% Na
welche 1.99% PO_4 entsprechen.

0.1941 gr $Mg_2P_2O_7$ = 8.55% PO_4
Berechnet 8.72% PO_4

III. Kolloïdales Kupferphosphat. $Cu_3(PO_4)_2$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

5) 3.0 gr protalbinsauren Natriums wurden wie schon beschrieben gelöst, hierauf in diese Lösung eine 10%ige Kupfersulfatlösung solange unter Umschütteln eingegossen, bis dieselbe keinen Niederschlag mehr verursachte. Hierauf wurde unter stetem Umschütteln und schwachem Erwärmen eine 10%ige Natriumphosphatlösung zugegeben. Da sich ein geringer Teil des Kupfersalzes der Protalbinsäure nicht löste so gab ich vier bis fünf Tropfen 10%iges Ammoniak zu, worauf er vollkommen in Lösung ging. Ich hatte nämlich festgestellt, dass ein äusserst geringer Zusatz von Ammoniak die Bildung des kolloïdalen Kupferphosphates begünstigt, während ein etwas stärkerer Zusatz die Lösung ihres kolloïdalen Charakters beraubt. Neutralisiert man dann eine derartige ammoniakalische Lösung, so ist es nicht mehr möglich dieselbe in die kolloïdale Form überzuführen.

Nach der Dialyse, welche fünf Tage dauerte, obwohl am Ende des vierten Tages sich im Aussenwasser weder Sulfat- noch Phosphationen nachweisen

liessen, wurde der Dialysatorinhalt auf dem Wasserbade eingeengt und dann in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Aus der blassblauen Lösung hinterblieb eine schwarze blauschimmernde blätterige Masse, welche sich $^1/_2$ Jahr nach ihrer Herstellung in Wasser vollkommen löste. Die so erhaltene kolloïdale Lösung gab mit dem gleichen Volumen $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung sofort Gelbildung. Die Ausbeute betrug 6.3 gr. Zur Analyse wurden 3.5 gr in vacuo getrocknet bei 100°.

Die Analyse wurde derart durchgeführt, dass der Inhalt des Bombenrohrs in ein Becherglas gespült und verdünnt wurde; dann wurde das Kupfer als Sulfid gefällt, im Wasserstoffstrom nach Zusatz von rückstandfreiem Schwefel zu Cuprosulfid reduziert und als solches gewogen. Im Filtrat der Kupferfällung wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt und dann als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Im Filtrat dieser Fällung wurde nach Abscheidung des Magnesiums durch Ammoniumkarbonat und nach Vertreiben der Ammonsalze das Natrium als Natriumsulfat bestimmt.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.3426 gr Substanz
0.5954 gr Cu_2S = 35.42% Cu,
welche 35.19% PO_4 entsprechen.
0.0650 gr Na_2SO_4 = 1.57% Na,
welche 2.16% PO_4 entsprechen.
0.5645 gr $Mg_2P_2O_7$ = 37.56% PO_4
Berechnet 37.35% PO_4.

II. 1.8277 gr Substanz
0.8162 gr Cu_2S = 35.67% Cu,
welche 35.53% PO_4 entsprechen.

0.0969 gr Na_2SO_4 = 1.72% Na,
welche 2.36% PO_4 entsprechen.

0.8079 gr $Mg_2P_2O_7$ = 37.70% PO_4
Berechnet 37.89% PO_4.

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

6) Es wurden abermals 3 gr lysalbinsaures Natrium wie schon beschrieben gelöst; die Lysalbinsäure als Kupfersalz gefällt und dieses unter Zusatz von nur wenigen Tropfen Ammoniak im Natriumphosphat gelöst. Die entstandene hellblaue Lösung wurde fünf Tage gegen Wasser dialysiert bis sich weder Sulfat- noch Phosphationen im Aussenwasser nachweisen liessen, dann wurde sie auf dem Wasserbade eingeengt und in vacuo über Schwefelsäure völlig zur Erstarrung gebracht. Es hinterblieb hierbei eine schwärzliche blau schimmernde Kruste, welche $^1/_2$ Jahr nach der Darstellung mit Wasser eine deutlich kolloïdale Lösung gab. Dieselbe konnte durch das gleiche Volumen $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung rasch zur Gelbildung gebracht werden. Durch Zusatz von Ammoniak verlor die Lösung ihren kolloïdalen Charakter und wurde vollkommen klar, ohne dass es möglich gewesen wäre sie dann nach Neutralisation des Ammoniaks wieder kolloïdal zu erhalten. Der Gang der Analyse stimmte vollkommen mit der oben beschriebenen des kolloïdalen Kupferphosphates aus protalbinsaurem Natrium überein.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.5736 gr Substanz

0.6354 gr Cu_2S = 32.25% Cu,
welche 32.88% PO_4 entsprechen.

0.0936 gr Na_2SO_4 = 1.93% Na,
welche 2.65% PO_4 entsprechen.
0.6527 gr $Mg_2P_2O_7$ = 35.39% PO_4
Berechnet 35.53% P_2O_4.

II. 1.9052 gr Substanz
0.7914 gr Cu_2S = 32.42% Cu,
welche 33.05% PO_4 entsprechen
0.0964 gr Na_2SO_4 = 1.68% Na,
welche 2.31% PO_4 entsprechen.
0.7865 gr $Mg_2P_2O_7$ = 35.19% PO_4
Berechnet 35.36% PO_4

IV. Kolloïdales Nickelphosphat. $Ni_3(PO_4)_2$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

7) 3.0 gr protalbinsaures Natrium wurde wie gewöhnlich auf dem Wasserbade in 50 cm³ Wasser gelöst, dann auf 150 cm³ verdünnt und diese Lösung solange mit einer 10%igen Nickelchloridlösung versetzt, bis dieselbe keinen Niederschlag mehr verursachte. Hierauf wurde unter Erwärmen 10%ige Natriumphosphatlösung zugegeben, in welcher sich der Niederschlag zum grössten Teil löste. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung gegen Wasser dialysiert, bis im Aussenwasser keine Chlor- oder Phosphationen mehr nachweisbar waren, was nach vier Tagen der Fall war. Die so erhaltene schwach grüne Lösung wurde nachdem sie auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingeengt war in vacuo über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieb eine gelblichgrüne poröse Masse, welche nach $^1/_2$ Jahr nach ihrer Herstellung mit Wasser eine kolloïdale Lösung gab, wobei ein kleiner ungelöster Rückstand blieb. Gegen $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalz- und $\frac{1}{10}$ normaler Calciumchlorid-

lösung war die kolloïdale Lösung sehr empfindlich, da schon ein geringer Zusatz dieser Lösungen ein gründlich gelbes Gel abschied. Die Ausbeute betrug 7 gr.

Die Analyse des kolloïdalen Nickelphosphates wurde derart durchgeführt, das die organische Substanz im Bombenrohr zerstört wurde. Der Bombenrohrinhalt wurde dann in ein Becherglas gespült und verdünnt und dann die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat abgeschieden. Der so erhaltene Phosphorsäureniederschlag wurde dann in Ammoniak gelöst; durch Zusatz von Salpetersäure abermals gefällt, dann wieder in Ammoniak gelöst und nunmehr mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure als Pyrophosphat bestimmt. Im Filtrat des Ammonmolybdatniederschlages wurde das Molybdän nach dem Eindampfen und Verdünnen durch Schwefelwasserstoff unter Druck gefällt und in dem so erhaltenen Filtrat das Nickel nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffes als Nickel durch Elektrolyse bestimmt. Im Filtrat wurde das Natrium als Sulfat bestimmt. — Zur Analyse wurden 4 gr der Substanz bei 100° in vacuo getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.9325 gr Substanz
0.5260 gr Ni = 27.22% Ni
entsprechend 29.38% PO_4
0.1395 gr Na_2SO_4 = 2.34% Na
entsprechend 3.21% PO_4
0.7341 gr $Mg_2P_2O_7$ = 32.38 PO_4
Berechnet = 32.59 PO_4

II. 1.7356 gr Substanz
0.4766 gr Ni = 27.46% Ni
entsprechend 29.64% PO_4

0.1188 gr Na_2SO_4 = 2.25% Na
entsprechend 3.06% PO_4

0.6622 gr $Mg_2P_2O_7$ = 32.55% PO_4
Berechnet: 32.70% PO_4

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

8) Zur Anwendung gelangten 3.0 gr lysalbinsaures Natrium, welches in der schon beschriebenen Weise gelöst und mit Nickelchlorid gefällt wurde. Der Niederschlag wurde dann in Natriumphosphat gelöst und die Lösung dialysiert. Da die Dialyse sechs Tage dauerte, so bildete sich auf der Oberfläche der im Dialysator befindlichen Flüssigkeit eine braune dünne Oxydschichte, welche durch Filtration entfernt wurde. Hierauf wurde der Dialysatorinhalt auf dem Wasserbade eingeengt und dann in vacuo über Schwefelsäure abgedunstet. Hiebei erstarrte die grünliche Flüssigkeit zu einer gelblich-grünen porösen Masse. Dieselbe gab $^1/_2$ Jahr nach ihrer Herstellung noch mit Wasser eine kolloïdale Lösung, obwohl ein kleiner Teil nicht mehr wasserlöslich war. Die so erhaltene Lösung schied bei Zusatz ganz geringer Mengen von $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalzlösung oder ein $\frac{1}{10}$ normaler Calciumchloridlösung sofort ein gelbgrünes Gel ab. Die Ausbeute betrug 7,3 gr.

Die Analyse war der vorbeschriebenen des kolloïdalen Nickelphosphates, welches mit protalbinsaurem Natrium hergestellt war, vollkommen gleichlaufend. Zur Analyse wurden 4 gr in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.6243 gr Substanz
0.5221 gr Ni = 32.12% Ni
entsprechend 34.67% PO_4
0.1052 gr Na_2SO_4 = 2.10% Na
entsprechend 3.63% PO_4
0.7315 gr $Mg_2P_2O_7$ = 38.40% PO_4
Berechnet: 38.30% PO_4.

II. 1.9405 gr Substanz
0.6200 gr Ni = 31.95% Ni
entsprechend 34.49% PO_4
0.1418 gr Na_2SO_4 = 2.37% Na
entsprechend 3.26% PO_4
0.8560 gr $Mg_2P_2O_7$ = 38.51% PO_4
Berechnet: 37.75% PO_4.

V. Kolloïdales Ferriphosphat. $Fe(PO_4)$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

9) 3.0 gr protalbinsaures Natrium wurden in der schon beschriebenen Weise in Wasser gelöst und diese Lösung so lange mit Ferrichloridlösung versetzt, bis letztere keinen Niederschlag mehr erzeugte. Dann wurde unter stetem Umschütteln und Erwärmen 10%ige Natriumphosphatlösung zugegeben, wodurch jedoch keine völlige Lösung des Eisensalzes der Protalbinsäure zu erzielen war. Es wurde deshalb filtriert und dann das Filtrat solange gegen Wasser dialysiert, bis im Aussenwasser keine Chlorionen mehr nachweisbar waren, was nach 4 Tagen der Fall war.

Hierauf wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt und über Schwefelsäure in vacuo zum Erstarren gebracht. Es hinterblieb eine braungelbe

poröse Masse. Dieselbe gab $^1/_2$ Jahr nach ihrer Herstellung mit Wasser nur noch eine schwache kolloïdale Lösung, da ein beträchtlicher Teil selbst bei Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge nicht in Lösung ging. Sowohl die ursprüngliche kolloïdale Lösung als auch die durch Wiederauflösen des festen Hydrosoles erhaltene waren gegen $\frac{1}{10}$ normale Kochsalz- und $\frac{1}{10}$ normale Calciumchloridlösungen sehr empfindlich, da durch diese Lösungen sofort ein braunroter Niederschlag entstand. Die Ausbeute betrug 6.4 gr. Zur Analyse wurden 5 gr in vacuo bei 100° getrocknet. Der Gang der Analyse war folgender. Der Inhalt des Bombenrohres wurde in ein Becherglas gespült, dann verdünnt. Nachdem nun 3 gr Weinsäure zugegeben worden waren, wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und über Nacht in der Druckflasche nach Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion stehen gelassen. Das so ausgeschiedene Eisensulfid wurde dann in Salzsäure gelöst, zweimal als Hydroxyd gefällt und als Ferrioxyd gewogen. Im Filtrat des Eisensulfidniederschlages wurde dann nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffes die Phosphorsäure mit Magnesiagemisch gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Das Natrium wurde nach Abscheidung des Magnesiums und nach Vertreiben der Ammonsalze als Sulfat bestimmt, nachdem die organischen Säuren mit konzentrierter Schwefelsäure verkohlt und die Kohle durch Filtrieren durch ein gehärtetes Filter entfernt war.

Analysen. Es ergaben

I. 1.0145 gr Substanz:

0.2584 gr Fe_2O_3 = 18.23% Fe

entsprechend 31.00% PO_4

0.0882 gr Na_2SO_4 = 2.82% Na
entsprechend 3.87 % PO_4
0.4180 gr $Mg_2P_2O_7$ = 35.15% PO_4
Berechnet: 34.87% PO_4

II. 1.8422 gr Substanz
0.4740 gr Fe_2O_3 = 18.42% Fe
entsprechend 31.31% PO_4
0.1692 gr Na_2SO_4 = 2.94% Na
entsprechend 4.09% PO_4
0.7616 gr $Mg_2P_2O_7$ = 35.27% PO_4
Berechnet: 35.40% PO_4.

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

10) Es wurden hiezu 3 gr lysalbinsaures Natrium in der angegebenen Weise gelöst, die Lösung mit Ferrichloridlösung gefällt und das Eisensalz der Lysalbinsäure dann in 200 cm^3 10%iger Natriumphosphatlösung gelöst. Dies gelang jedoch nicht vollständig. Nachdem filtriert war wurde gegen Wasser dialysiert bis im Aussenwasser keine Chlorionen nachgewiesen werden konnten, was nach 4 Tagen der Fall war. Dann wurde die tiefbraune Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und in vacuo völlig zur Trockene verdunstet. Hiebei bildete sich eine gelbgefärbte poröse Masse. $^1/_2$ Jahr nach der Herstellung löste sich dieselbe nicht mehr völlig im Wasser, jedoch zeigte die entstandene Lösung deutlich kolloïdalen Charakter. Sie wurde ebenso wie die ursprüngliche Lösung von geringen Mengen $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung rasch ausgeflockt. Die Ausbeute an festen Hydrosol betrug 6 gr. Zur Analyse, welche in ihrem Gang vollkommen der Analyse des aus protalbinsäurem Natrium herge-

stellten Ferriphosphates entsprach, wurden 4.0 gr. in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.3326 gr Substanz
0.4343 gr Fe_2O_3 = 22.80% Fe
entsprechend 38.76% PO_4
0.1040 gr Na_2SO_4 = 2.73% Na
entsprechend 3.47% PO_4
0.6610 gr $Mg_2P_2O_7$ = 42.32% PO_4
Berechnet: 42.23% PO_4.

II. 1.4832 gr Substanz
0.4898 gr Fe_2O_3 = 23.10% Fe
entsprechend 39.27% PO_4
0.1089 gr Na_2SO_4 = 2.38% Na
entsprechend 3.27% PO_4
0.7383 gr $Mg_2P_2O_7$ = 42.47% PO_4
Berechnet 42.54% PO_4.

VI. Kolloïdales Ferrophosphat. $Fe_3(PO_4)_2$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

11) Da ich bei den orientierenden Versuchen, welche dieser Arbeit vorausgingen gefunden hatte, dass Ferrosulfat auch im Stande ist eine kolloïdale Lösung mit Natriumphosphat bei Gegenwart von lysalbin- oder protalbinsaurem Natrium zu geben, dass aber diese Lösung rasch ausflockt, wobei die Ausflockung ähnlich wie bei den Oxydationsvorgängen von der Oberfläche aus begann, so versuchte ich den anfangs sich bildenden Körper darzustellen und ihn wenn möglich vor dem Ausflocken zu schützen.

Zu diesem Zwecke löste ich 4 gr protalbinsaures Natrium in 50 cm^3 Wasser und fügte dann 250 cm^3

10%iger Natriumphosphatlösung hinzu. In diese Lösung gab ich dann unter stetem Umrühren eine Ferrosulfatlösung bis sich der beim Eintropfen entstehende Niederschlag nur schwer mehr in der Flüssigkeit löste. Nun wurde die Flüssigkeit rasch in einem Dialysator gebracht welcher etwas geneigt unter einer doppelt tubulierten Glasglocke aufgestellt war, die auf einer Glasplatte luftdicht aufsass. Jeder der beiden Tuben war von einem doppeltdurchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem je zwei über die Stopfen auf beiden Seiten herausreichende Glashähne steckten. Von dem einen der beiden Glashähne des oberen Tubus reichte ein Gummischlauch bis an die Oberfläche des Aussenwassers des Dialysators. In der tiefsten Stelle des schief gestellen Dialysators tauchte in das Aussenwasser bis an den Boden des Dialysators eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre, welche durch einen Schlauch mit dem einen Glashahn des unteren Tubus verbunden war. Der zweite Hahn des oberen Tubus war mit einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer verbunden. Es wurde nun die ganze Glasglocke unter der sich der Dialysator befand mit Stickstoff gefüllt, bis an dem Glashahn des unteren Tubus ein brennender Span auslöschte. Zum Wechseln des Aussenwassers wurde dieses einfach durch den anderen Hahn des unteren Tubus abgesaugt und dann durch den mit einem Schlauch versehenen Hahn des oberen Tubus frisches Wasser zugegeben. Nach fünftägiger Dialyse war im Aussenwasser kein Sulfat mehr nachzuweisen. Es wurde nun der Dialysatorinhalt rasch in einen Kolben gegeben, wie solche zur Destillation im Vakuum zur Herstellung organischer Präparate gebraucht werden.

Es wurde nun unter Durchsaugen eines sehr schwachen Stickstoffstromes das Wasser im luftverdünnten Raum aus der Flüssigkeit bei 55—70° abdestilliert, bis die Flüssigkeit syrupähnlich wurde. Hierauf wurde sie über Schwefelsäure in vacuo vollständig abgedunstet. Als Rückstand blieb eine gelbgrüne körnige Masse. Dieselbe löste sich nach längerem Aufbewahren nur noch sehr schlecht in Wasser, jedoch besass die entstehende Lösung noch kolloïdalen Charakter. Gegen Elektrolyte war die ursprüngliche wie auch die durch Auflösen des festen Hydrosols erhaltene Lösung äusserst empfindlich und schon einige Tropfen $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalzlösung genügten um eine Ausflockung hervorzurufen. Die Ausbeute an festen Hydrosol betrug 5.5 gr, was von der nicht ganz quantitativen Arbeitsweise kam, die durch möglichsten Ausschluss der Luft bedingt wurde.

Die Analyse entsprach in ihrem Gang völlig dem Gang der Analyse des Ferriphosphates, nur wurde der Inhalt des Bombenrohrs nachdem er in ein Becherglas gespült war noch rasch mit etwas Königswasser erhitzt um sicher das Eisen als Ferrieisen in Lösung zu haben. Zur Analyse wurden 3.5 gr in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.2435 gr Substanz

0.4003 gr Fe_2O_3 = 22.52% Fe
entsprechend 25.53% PO_4

0.0859 gr Na_2SO_4 = 2.19% Na
entsprechend 3.01% PO_4

0.4148 gr $Mg_2P_2O_7$ = 28.39% PO_4
Berechnet 28.54% PO_4.

II. 1.8320 gr Substanz:

0.5853 gr Fe_2O_3 = 22.35% Fe
entsprechend 25.34% PO_4
0.1384 gr Na_2SO_4 = 2.46% Na
entsprechend 3.15% PO_4
0.6128 gr $Mg_2P_2O_7$ = 28.54% PO_4
Berechnet 28.49% PO_4.

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

12) 4 gr lysalbinsaures Natrium wurde in 50 cm^3 Wasser gelöst und zu dieser Lösung 250 cm^3 10%iger Natriumphosphatlösung gegeben. Hierauf wurde die Ferrosulfatlösung zugegeben, bis ein kleiner Niederschlag entstand. Derselbe wurde durch Dekantieren getrennt und hierauf wurde wieder unter völligem Luftabschluss im Stickstoffbad dialysiert. Nach vollendeter Dialyse wurde dann im Kolben für Vakuumdestillation im luftverdünnten Raum unter Stickstoffatmosphäre das Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis ca 65° abdestilliert. Dann wurde die Flüssigkeit über Schwefelsäure in vacuo völlig zur Trockene abgedunstet. Es hinterblieben 5 gr einer gelben feimkörnigen Masse. $^1/_2$ Jahr nach der Darstellung löste sich dieselbe in Wasser nur noch schlecht, jedoch hatte die Lösung kolloïdalen Charakter. Diese Lösung sowie die ursprüngliche flockten schon aus, wenn sie einige Stunden an der Luft stehen. Durch $\frac{1}{10}$ normale Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung wird sofort eine Ausflockung bewirkt.

Zur Analyse, deren Gang dem der vorigen Analyse völlig entsprach, wurden 3.5 gr in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.5260 gr Substanz:

0.4002 gr Fe_2O_3 = 18.35% Fe

entsprechend 21.79% PO_4

0.0880 gr Na_2SO_4 = 1.87% Na

entsprechend 2.57% PO_4

0.4307 gr $Mg_2P_2O_7$ = 24.08% PO_4

Berechnet 24.36% PO_4.

II. 1.8837 gr Substanz

0.4879 gr Fe_2O_3 = 18.12% Fe

entsprechend 21.51% PO_4

0.0958 gr Na_2SO_4 = 1.65% Na

entsprechend 2.26% PO_4

0.5286 gr $Mg_2P_2O_7$ = 23.94% PO_4

Berechnet 23.77% PO_4.

b) Kolloïdale Chromate.

VII. Kolloïdales Silberchromat. $Ag_2(CrO_4)$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

13) 3.0 gr protalbinsaures Natrium wurde unter Erwärmen in 50 cm³ Wasser gelöst, dann auf 150 cm³ verdünnt und nun solange 5%ige Silbernitratlösung zugesetzt bis dasselbe keinen Niederschlag mehr verursachte. Dann wurde eine 10%ige Lösung von Natriumchromat, welche durch Neutralisieren der berechneten Mengen Chromsäure und Natriumhydroxyd hergestellt war zugesetzt. Hiedurch löste sich das protalbinsaure Silber wieder auf und die entstehende Lösung war im auffallenden Licht tief dunkelrot, im durchscheinenden Licht bräunlich. Diese Lösung wurde solange dialysiert bis im Aussenwasser kein Chromation nachzuweisen war, also 4 Tage. Hierauf

wurde sie auf dem Wasserbad zur Syrupdicke eingedampft und in vacuo über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht, wobei eine blätterige metallisch glänzende rutilfarbene Masse hinterblieb. Gegen Elektrolyte ist die Lösung ziemlich empfindlich und bewirkt Kaliumnitrat- und Kaliumsulfatlösung ein sofortiges Ausflocken.

Eine 9 Monate im Reagierglas aufbewahrte Probe dieser Lösung sedimentierte in dieser Zeit nur ganz unmerklich.

Die Analyse dieses Körpers wurde derart ausgeführt, dass nach der Zersetzung der organischen Substanz der Inhalt des Bombenrohrs in ein Becherglas gespült wurde und dann das Silber als Chlorid gefällt und gewogen wurde. Im Filtrat des Chlorsilberniederschlages wurde das Chrom nach Neutralisation mit frisch dargestelltem Ammonsulfid gefällt und im Platintiegel als Chromioxyd geglüht. Das Natrium wurde nach Entfernung der Ammonsalze als Sulfat bestimmt. Zur Analyse wurden 3.5 gr der 5.5 gr betragenden Ausbeute bei 100° in vacuo getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.5637 gr Substanz
0.4630 gr AgCl = 22.34% Ag
dies entspricht 7.87% Cr_2O_3
0.1317 gr Na_2SO_4 = 2.73% Na
dies entspricht 4.50% Cr_2O_3
0.1895 gr Cr_2O_3 = 12.12% Cr_2O_3
Berechnet 12.27% Cr_2O_3.

II. 1.7724 gr Substanz
0.5280 gr AgCl = 22.42% Ag
entsprechend 7.91% Cr_2O_3

0.1585 gr Na_2SO_4 = 2.90% Na
entsprechend 4.79% Cr_2O_3
0.2191 gr Cr_2O_3 = 12.36% Cr_2O_3
Berechnet 12.70% Cr_2O_3.

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

14) Es wurden 3.0 gr lysalbinsaures Natrium gelöst und dann, wie bei der Darstellung von Silberchromat aus protalbinsaurem Natrium angegeben ist, verfahren und ebensolange dialysiert. Es bildete sich dann ebenfalls eine tiefrotbraune Lösung welche zu einer metallisch glänzenden rutilfarbenen Masse erstarrte. Auch hier lässt sich die Lösung monatelang ohne merkliche Sedimentation aufbewahren. Das feste Hydrosol löst sich in Wasser stets vollkommen zu einer kolloïdalen Lösung. Gegen Elektrolyte ist es sehr empfindlich und schon durch geringe Mengen Kaliumnitratlösung trat eine Ausflockung ein. Die Ausbeute betrug 6 gr. Die Analyse wurde wie die, für das aus protalbinsaurem Natrium hergestellte Silberchromat ausgeführt. Zur Analyse wurden 3.5 gr in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.3925 gr Substanz
0.5159 gr AgCl = 28.54% Ag
berechnet für Cr_2O_3 = 10.01%
0.0777 gr Na_2SO_4 = 1.85% Na
berechnet für Cr_2O_3 = 3.06%
0.1802 gr Cr_2O_3 = 12.94% Cr_2O_3
Berechnet 13.07% Cr_2O_3.

II. 1.6534 gr Substanz
0.6630 gr AgCl = 28.82% Ag
entsprechend 10.17% Cr_2O_3

0.1061 gr Na_2SO_4 = 2.08% Na
entsprechend 3.43% Cr_2O_3
0.2212 gr Cr_2O_3 = 13.38% Cr_2O_3
Berechnet 13.60% Cr_2O_3.

VIII. Kolloïdales Mercurochromat. $Hg_2(CrO_4)$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

15) Es wurden wieder 3.0 gr protalbinsaures Natrium in 50 cm³ Wasser gelöst, die Lösung auf 150 cm³ verdünnt und dann unter stetem Umschütteln und schwachen Erwärmen so lange mit 10%iger Merkuronitratlösung, welche durch Auflösung von festem Mercuronitrat in Wasser unter Zusatz von nur soviel HNO_3 bereitet worden war, dass eben das anfangs sich ausscheidende basische Salz in Lösung ging, ersetzt, bis diese keinen Niederschlag mehr erzeugte. Dann wurde Natriumchromat zugegeben bis sich das protalbinsaure Quecksilber wieder völlig gelöst hatte und hierauf gegen Wasser dialysiert bis sich im Aussenwasser kein Chromat mehr nachweisen liess. Die so erhaltene tief graubraune Lösung zeigte eine sehr deutlich grüne Fluorescenz. Gegen Elektrolyte war sie sehr empfindlich und wurde durch Zusatz von Kaliumnitratlösung eine fast völlige Ausflockung bewirkt. Beim Stehen an der Luft tritt erst nach mehreren Monaten eine merkliche Sedimentation ein. Beim Eindampfen und Trocknen im Vakuum hinterbleibt eine metallisch glänzende graue Masse, die mit Wasser noch nach $^1/_2$ Jahr nach der Herstellung eine kolloïdale Lösung gibt. Die Ausbeute betrug 6 gr. Zur Analyse wurde der Bombenrohrinhalt in ein Becherglas gespült, verdünnt und dann

das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und nach der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff als solches gewogen. Im Filtrat wurde das Chrom durch Schwefelammon als Chromhydroxyd gefällt und als Chromioxyd gewogen. Im Filtrat dieser Fällung wurde das Natrium nach Vertreiben der Ammonsalze als Sulfat bestimmt. Zur Analyse wurden 4.0 gr in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.8423 gr Substanz

0.9303 gr HgS = 43.52% Hg

entsprechend 8.28% Cr_2O_3

0.1466 gr Na_2SO_4 = 2.58% Na

entsprechend 4.26% Cr_2O_3

0.2277 gr Cr_2O_3 = 12.36% Cr_2O_3

Berechnet 12.54% Cr_2O_3.

II. 1.7256 gr Substanz

0.8671 gr HgS = 43.30% Hg

entsprechend 8.24% Cr_2O_3

0.1501 gr Na_2SO_4 = 2.82% Na

entsprechend 4.65

0.2102 gr Cr_2O_3 = 12.18% Cr_2O_3

Berechnet 12.89% Cr_2O_3.

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

16) Es wurden 3 gr lysalbinsaures Natrium gelöst und dann wie oben angegeben verfahren. Die Lösung war ebenfalls graubraun und fluorescierte ebenfalls stark. Die Ausflockungserscheinungen, sowie die Sedimentation war ganz analog dem aus protalbinsaurem Natrium hergestellten Merkurophosphat. Im festen Zustand war es ebenfalls eine graue metallischglänzende Masse, welche sich mit Wasser zu einer

kolloïdalen Lösung löst. Die Analyse war der vorigen ganz analog. Es wurden hiezu 4 gr der 6.3 gr betragen Ausbeute in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.9240 gr Substanz
0.9081 gr HgS = 40.67% Hg
entsprechend 7.74% Cr_2O_3
0.1276 gr Na_2SO_4 = 2.15% Na
entsprechend 3.55% Cr_2O_3
0.2184 gr Cr_2O_3 = 11.35% Cr_2O_3
Berechnet 11.29% Cr_2O_3.

II. 1.6458 gr Substanz
0.9822 gr HgS = 40.85% Hg
entsprechend 7.77% Cr_2O_3
0.1229 gr Na_2SO_4 = 2.42% Na
entsprechend 3.99% Cr_2O_3
0.1896 gr Cr_2O_3 = 11.52% Cr_2O_3
Berechnet 11.76% Cr_2O_3.

IX. Kolloïdales Kupferchromat. $Cu(CrO_4)$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

17) Auch hier wurden 3.0 gr protalbinsaures Natrium in 50 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst, auf 150 cm³ verdünnt, und dann die Lösung solange mit Kupfersulfat versetzt, bis dieses keinen Niederschlag mehr erzeugt. Nunmehr wurden 200 cm³ 10%iger Natriumchromatlösung zugegeben, worin sich der Niederschlag vollkommen löste. Diese Lösung wurde dann solange gegen Wasser dialysiert bis im Aussenwasser kein Sulfaltion nachweisbar war. Die so erhaltene malaggaweinfarbene Lösung war gegen $\frac{1}{10}$ normale Kochsalz- oder Calciumchloridlösung sehr

empfindlich, da schon geringe Mengen dieser Elektrolyten ein Ausflocken bewirkten. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad und völligem Eintrocknen über Schwefelsäure in vacuo hinterblieb eine poröse lederfarbene Masse. Dieselbe gab $^1/_2$ Jahr nach ihrer Herstellung mit Wasser eine kolloïdale Lösung, ohne dass hiebei ein Rückstand blieb.

Die Ausbeute betrug 6.3 gr. Der Gang der Analyse war der gewöhnliche. Es wurde zuerst das Kupfer aus der sauren Lösung als Sulfid gefällt, und dann nach der Reduktion im Wasserstoffstrom gewogen als Sulfür (Cu_2S). Aus dem Filtrat wurde das Chrom als Chromioxydhydrat mit Schwefelammonium gefällt und als solches gewogen. Das Natrium wurde als Sulfat bestimmt. Zur Analyse wurden 4.0 gr in vacuo bei 100° getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.4430 gr Substanz

0.3836 gr Cu_2S = 22.23% Cu
entsprechend 26.61% Cr_2O_3

0.0828 gr Na_2SO_4 = 1.94% Na
entsprechend 3.20% Cr_2O_3

0.4010 gr Cr_2O_3 = 29.76% Cr_2O_3
Berechnet 29.81% Cr_2O_3.

II. 1.8234 gr Substanz

0.5148 gr Cu_2S = 22.55% Cu
entsprechend 26.90% Cr_2O_3

0.1181 gr Na_2SO_4 = 2.10% Na
entsprechend 3.47% Cr_2O_3

0.5467 gr Cr_2O_3 = 29.97% Cr_2O_3
Berechnet 39.37% Cr_2O_3.

b) Aus lysalbinsauren Natrium.

18) 3.0 gr lysalbinsaures Natrium wurden wie bei den anderen Versuchen gelöst und dann wieder Kupfersulfat zugesetzt und der entstehende Niederschlag in Natriumchromat gelöst. Nach viertägiger Dialyse war im Aussenwasser weder Chromat noch Sulfat nachzuweisen, worauf der Dialysatorinhalt eingeengt und über Schwefelsäure in vacuo zur Trockene abgedunstet wurde. Aus der malaggafarbenen Lösung, welche gegen Elektrolyte sehr empfindlich war, wurde das feste, lederbraune Hydrosol, das $^1/_2$ Jahr nach der Darstellung mit Wasser unter völliger Lösung eine kolloïdale Lösung gab. Die Ausbeute an festem Hydrosol betrug 6.0 gr. Hievon wurden 3.5 gr zur Analyse, welche in ihrem Gange vollkommen mit der oben geschilderten übereinstimmte, bei 100° in vacuo getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.5933 gr Substanz
0.5351 gr Cu_2S = 27.45% Cu
entsprechend 32.85% Cr_2O_3
0.0826 gr Na_2SO_4 = 1.72% Na
entsprechend 2.84% Cr_2O_3
0.5458 gr Cr_2O_3 = 35.87% Cr_2O_3
Berechnet 35.69% Cr_2O_3.

II. 1.6205 gr Substanz
0.5628 gr Cu_2S = 27.74% Cu
entsprechend 33.20% Cr_2O_3
0.0994 gr Na_2SO_4 = 1.99% Na
entsprechend 3.28% Cr_2O_3
0.5856 gr Cr_2O_3 = 36.14% Cr_2O_3
Berechnet 36.48% Cr_2O_3.

X. Kolloïdales Kobaltchromat. $CoCrO_4$.

a) Aus protalbinsaurem Natrium.

19) Zu einer Lösung von 3 gr protalbinsaurem Natrium in 150 cm^3 Wasser wird solange Kobaltchlorid zugegeben, bis dieses keinen Niederschlag mehr erzeugt. Dann wird der entstandene Niederschlag durch 200 cm^3 Natriumchromat gelöst und die Flüssigkeit solange dialysiert bis im Aussenwasser kein Chlor mehr nachzuweisen war. Der braunrote Dialysatorinhalt, welcher gegen Elektrolyte sehr empfindlich ist und bei Zusatz von etwas $\frac{1}{10}$ normaler Kochsalzlösung sofort ausflockt, wurde dann eingeengt und zum Erstarren gebracht. Es hinterblieb ein hellbraunrotes Pulver, welches mit Wasser eine kolloïdale Lösung gibt. Die Ausbeute war 5.5 gr.

Zur Analyse wurden 4 gr bei 100° in vacuo getrocknet und die Substanz im Bombenrohr mit HNO_3 oxydiert.

Der Bombenrohrinhalt wurde mit Ammonkarbonat neutralisiert, dann mittels Baryumkarbonat das Chrom vom Kobalt getrennt, wobei ersteres als Chromhydroxyd gefällt wurde. Das Kobalt wurde nachdem das gelöste Baryum mittels Schwefelsäure gefällt war elektrolytisch bestimmt, das Natrium als Sulfat.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.7341 gr Substanz

0.3442 gr Co = 18.12% Co

entsprechend 23.38% Cr_2O_3

0.1251 gr Na_2SO_4 = 2.34% Na

entsprechend 3.86% Cr_2O_3

0.4705 gr Cr_2O_3 = 27.13% Cr_2O_3

Berechnet 27.24% Cr_2O_3.

II. 1.8267 gr Substanz

0.3347 gr Co = 18.32% Co

entsprechend 23.64% Cr_2O_3

0.1224 gr Na_2SO_4 = 2.17% Na

entsprechend 3.58% Cr_2O_3

0.4919 gr Cr_2O_3 = 26.93% Cr_2O_3

Berechnet 27.22% Cr_2O_3.

b) Aus lysalbinsaurem Natrium.

20) Zu 3.0 gr lysalbinsaurem Natrium welche in 150cm³ Wasser gelöst waren, wird solange Kobaltchlorid gegeben, bis diese keinen Niederschlag mehr verursachte. Nachdem sich auf Zusatz von 200 cm³ Natriumchromat der Niederschlag gelöst hatte, wurde gegen Wasser solange dialysiert, bis im Aussenwasser weder Chlor- noch Chromationen nachweisbar waren. Die so erhaltene, gegen Elektrolyte sehr empfindliche, braunrote Lösung wurde dann eingeengt und über Schwefelsäure in vacuo zum Erstarren gebracht. Die hiedurch erhaltene braunrote Masse gibt mit Wasser noch $^1/_2$ Jahr nach ihrer Darstellung eine kolloïdale Lösung.

Zur Analyse, deren Gang schon beim vorigen Versuch beschrieben wurde, wurden 3.5 gr der 5.5 gr betragenden Ausbeute bei 100° in vacuo getrocknet.

Analysen. Es ergaben:

I. 1.9736 gr Substanz

0.3797 gr Co = 19.24% Co

entsprechend 24.82% Cr_2O_3

0.1108 gr Na_2SO_4 = 1.82% Na

entsprechend 3.00% Cr_2O_3

0.5455 gr Cr_2O_3 = 27.64% Cr_2O_3

Berechnet 27.82% Cr_2O_3.

II. 1.5864 gr Substanz

0.3006 gr Co = 18.95% Co

entsprechend 24.45% Cr_2O_3

0.1052 gr Na_2SO_4 = 2.15% Na

entsprechend 3.55% Cr_2O_3

0.4415 gr Cr_2O_3 = 27.83% Cr_2O_3

Berechnet 28.00% Cr_2O_3.

Synthese 1.1-diarylsubstituierter Sorbite.

A. Theoretischer Teil.

Neben den Fetten und den Eiweisskörpern war es besonders die Gruppe der Kohlehydrate, welche, da sie ja wie die beiden anderen Gruppen in der Natur weit verbreitet ist, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich lenkte. Während aber über die Konstitution und über die Eigenschaften der Fette schon frühzeitig Aufklärung geschaffen wurde, und während die Eiweissstoffe fast bis heute einer genauen Erforschung trotzten, war die Untersuchung der Kohlehydrate, welche schon frühzeitig begonnen wurde, so sehr in den Mittelpunkt der Forschung der organischen Chemie gerückt, dass E. Fischer behaupten konnte dass der Stand der Kenntnisse in dieser Gruppe als Massstab für die Entwicklung der ganzen Disziplin diene.[1])

Unter Kohlehydraten versteht man organische Körper, welche ausser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wobei diese beiden Elemente im gleichen Verhältnis wie im Wasser anwesend sind. Die Kohlehydrate lassen sich in die Zuckerarten und in deren hochmolekulare Polyanhydride einteilen, wobei man die Zuckerarten selbst wieder in Monsaccharide oder Monosen und in Polysac-

[1]) E. Fischer. Rede. II. Aufl. 1894.

charide unterscheidet. Unter den Monosen, welche entweder Ketosen oder Aldosen, d. h. Keton- oder Aldehydalkohole darstellen, ist besonders der Traubenzucker zu nennen, welcher als Aldose, als ein fünfwertiger Alkohol dessen sechstes Kohlenstoffatom die Aldehydgruppe trägt, aufzufassen ist und demnach die Formel

$$H_2C(OH)—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

besitzt. Berthelot war es, der als Erster, die Struktur des Traubenzuckers aufklärte während Bayer[1]) die obige Formel aufstellte.

Die Existenz einer normalen sechsatomigen Kohlenstoffkette mit fünf alkoholischen Hydroxylgruppen wurde durch die zahlreichen Forschungen bald als sicher festgestellt, so dass nur noch die Frage über das Vorhandensein der Carbonylgruppe offen blieb. Da aber die sichere Feststellung der Struktur die Grundlage für syntetische Versuche bildet, so wurden zahlreiche Untersuchungen hierüber unternommen. Im Verlauf derselben gelangte Butlerow[2]) durch Umsetzung des Trioxymethylens mit Kalkmilch zu einem wirklich zuckerähnlichen Körper. In dem so erhaltenem Gemisch konnte nun Fischer die Acrose nachweisen. Hiedurch kam Fischer zur weiteren Synthese der Zuckerarten, welche die Strucktur derselben aufgeklärt haben. Es gelang ihm so aus dem einfachsten organischen Körpern den Traubenzucker synthetisch herzustellen, ja sogar dessen Kohlenstoffkette bis zu neun Kohlenstoffatomen zu verlängern und so die Nonosen aufzubauen. Doch

1) Berichte d. chem. Gesellschaft.

2) Compt. rend. 53. 143.

bei allen diesen Arbeiten war man auf die Blausäureaddition angewiesen, welches bis vor kurzer Zeit der einzige Weg war die Kohlenstoffkette zu verlängern.

Erst durch die auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. C. Paal von Fr. Hörnstein[1]) angefertigte Arbeit, gelang es Kohlenwasserstoffreste durch Kohlenstoffbindung an die Kohlenstoffkette des Traubenzuckers anzugliedern, ohne den Weg der Blausäureanlagerung einzuschlagen. Es wurde nämlich die Anlagerung der Kohlenwasserstoffe an die Kohlenstoffkette mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion unternommen.

Durch die Grignard'sche Reaktion wurde eine neue Arbeitsweise für die organische Synthese eingeführt, welche sich rasch Verbreitung schuf, dank ihrer bequemen Handhabung und ihrer vielseitigen Anwendbarkeit.

Obwohl schon 1858 Frankland die Zinkalkyle entdeckt hatte und schon Hallwachs und Schafarik[2]) zu gleicher Zeit Organomagnesiumverbindungen erwähnen und später Loth. Meyer und H. Fleck[3]) an Stelle der Zinkalkyle Magnesiumverbindungen einzuführen versuchten, war es Barbier[4]) und dessen Schüler Grignard[5]) vorbehalten die Verwendbarkeit der Organomagnesiumverbindungen zur organischen Synthese darzutun. Es ist das Verdienst dieser beiden Forscher, nachgewiesen zu haben, dass es absolut nicht nötig ist die Organomagnesiumverbindungen

1) Berichte d. chem. Gesellschaft: XXXIX (1906) 1361.
2) Annalen d. Chemie (1858) 109. 206.
3) Annalen d. Chemie (1893) 276. 134.
4) Compt. rend. (1901) 132. 839.
5) Compt. rend. (1899) 128. 110.

zwecks weiterer Verwendung zu Synthesen als solche zu isolieren, sondern dass es genügt das Einwirkungsprodukt von Halogenalkyl auf Magnesium an ihrer Stelle zu verwenden. Wenngleich Barbier die Anregung zu diesen Untersuchungen gab, so wird doch die ganze Arbeitsweise heute als Grignard'sche Synthese bezeichnet, da dieser es war, welcher die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zuerst erkannte.

Grignard studierte zuerst die Einwirkung des Magnesiums auf Halogenalkyle in aetherischer Lösung und stellte fest, dass sich hiebei primäre Reaktionsprodukte von der Formel RMgHal bilden[1]). Zugleich fand er, dass diese Verbindungen sehr leicht mit Körpern, welche die Carbonylgruppe enthalten, also mit Aldehyden, Ketonen und Säuren reagieren. Die Bildung der Halogenmagnesiumalkylverbindungen glaubte Grignard durch die Formel:

$$R—Hal + Mg = R—Mg—Hal$$

erklären zu können; jedoch erwähnt er in seiner Dissertation Verbindungen von der Formel

$$R—Mg—Hal\ (C_2H_5)_2O$$

in welchen der Aether als Krystallaether vorhanden zu sein scheint. Diese Erklärung begründete auch Blaise[2]). Baeyer und Villiger[3]) dagegen nahmen an dass die Organomagnesiumverbindungen als Oxoniumverbindungen anzusehen seien und stellten hiefür die Formel

$$\begin{matrix} H_5C_2 \\ H_5C_2 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Hal \\ Mg—R \end{matrix}$$

1) Compt. rend. (190) 130. 1322.

2) Compt. rend. 132. 839 (1901).

3) Berichte d. chem. Gesellschaft. XXXV. 1201 (1901).

auf. Tschelinzeff[1]) gelang es nun die Reaktion zwischen Magnesium und Halogenalkyl in Benzollösung unter Zusatz von nur einer Spur Äther zu erzielen. Bei diesen Versuchen erhielt man Organomagnesiumverbindungen, welche in allen Eigenschaften mit den von Grignard beschriebenen übereinstimmten, ohne dass sie jedoch Krystallaether besessen hätten. Auf Grund dieser Versuche, welche zugleich die Annahme Baeyers widerlegten, glaubte Tschelinzeff annehmen zu dürfen dass der Aether bei dieser Reaktion die Rolle eines Katalysators spiele. Dem widersprach jedoch die Tatsache, dass Brühl und Oerdt[2]) sowie Malmgrens[3]) die Bildung von Organomagnesiumverbindungen bei hoher Temperatur unter Ausschluss jeder Spur von Aether beobachteten. Tschelinzeff unternahm um genauere Untersuchungen zur Deutung der Grignard'schen Synthese[4]) auf Grund deren er folgendes feststellte: »Die Umsetzung zwischen organischen Haloïden und Magnesium zu gemischten Organomagnesiumverbindungen verläuft ohne Einwirkung fremder Substanzen nur bei sehr hoher Temperatur; dagegen kann sie bei Gegenwart von Diaethylaether auch bei gewöhnlicher Temperatur erzielt werden. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$\text{I. } R\text{—}\ Hal + R_2O = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\! O \!<\!\!\begin{matrix} Hal \\ R \end{matrix}.$$

$$\text{II. } R_2 = O \!<\!\!\begin{matrix} Hal \\ R \end{matrix} + Mg = R\text{—}Mg\text{—}Hal + R_2O.\text{—}$$

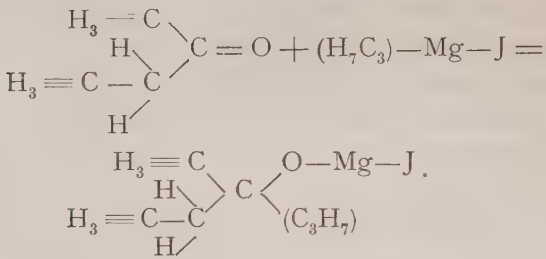
1) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXVII. 3534 (1904).

2) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXVI. 668. 4272 (1903) XXXVII (1904) 746.

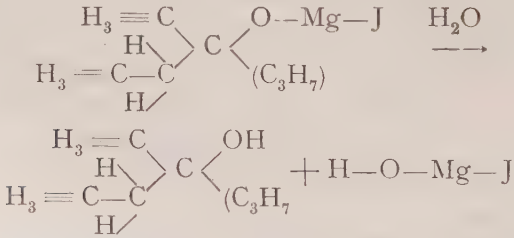
3) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXVI. 2608. (1903).

4) Annales de L'Univ. de Lyon 1901. Chemisches Zentralblatt (01) II. 623.

Wie schon erwähnt, hatte Grignard[1]) festgestellt, dass die aetherische Lösung der Organomagnesiumverbindung sehr gut mit Körpern reagiere, welche die Carbonylgruppe enthalten, wobei sich Anlagerungsprodukte derart bilden, dass das organische Radikal sich an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe anlagert, während das aufgerichtete Sauerstoffatom die Bindung zwischen der einwertigen Gruppe Mg—Halogen und dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe übernimmt, z. B.



Die so erhaltenen Additionsverbindungen sind jedoch sehr unbeständig und werden durch schwache Säuren, ja sogar schon durch Wasser sehr leicht gespalten. Hiebei tritt an die Stelle der Gruppe Mg-Halogen ein Wasserstoffatom, während der Rest der Säure oder die restierende OH-Gruppe des Wassers sich mit dem Magnesium verbindet.



Auf diese Weise gelangt man von Ketonen[1]) und von Estern einbasischer Säuren zu tertiären

Alkoholen[1]), von Aldehyden zu sekundären Alkoholen[1]), von Estern zweibasischer Säuren zu ditertiären Glykolen[2]). Die Erster der Ameisensäure liefern ebenfalls sekundäre Alkohole[3]).

Wie schon erwähnt waren C. Paal und Fr. Hörnstein[4]) die Ersten, welche nun diese Grignard'sche Reaktion zur Einführung von Kohlenwasserstoff in die Kette eines Zuckermoleküles benützten. Da die Einwirkung des Grignard'schen Reagenses auf Traubenzucker selbst wegen der Unlöslichkeit des letzteren in Flüssigkeiten, welche gegen das Reagens indifferent sind, ausgeschlossen war, so musste die Einwirkung auf Derivate desselben versucht werden. Da sich erfahrungsgemäss acetylierte Derivate leicht in Aether lösen, so wurden zuerst Versuche mit Pentaacetylglucose und Acetobromglucose angestellt. Dieselben hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg, was wahrscheinlich von der geringen Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen herrührt, die ihren Grund darin hat, dass in diesen Körpern das Aldehydsauerstoffatom des Traubenzuckers nicht als solches, sondern in aetherartiger Bindung enthalten ist.

Da schon J. Houben[5]) gezeigt hatte, dass das Grignard'sche Reagens auch auf Lactone unter Bildung tertiärer Alkohole einwirkt, so galt es ein dem Traubenzucker nahestehendes Lacton in den

---

1) Annales de L'Univ. de Lyon 1901. Chem. Zentralblatt 01. II. 623.

2) A. Valeur, Compt. rend. 132. 883; 136. 694.
Bull. Toc. Chim: 29. 683.

3) W. Diethey u. E. Last. Berichte d. chem. Gesellschaft (04) XXXVII. 2639.

4) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXIX. (1906) 1361.

5) Berichte d. chem. Gesellschaft XXXVII. (1904) 489.

Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Besonders geeignet erschienen für die Versuche nun die Lactone der aus den Aldohexosen entstehenden Pentoxykarbonsäuren, da jene sehr leicht aus den Säuren zu erhalten sind. Es diente daher für die von Hörnstein unternommenen Versuche die am leichtesten zugängliche d.-Glykonsäure als Ausgangsmaterial.

Jedoch löste sich das Lacton derselben weder in Aether noch in Benzol oder sonstigen gegen das Reagens indifferenten Lösungsmitteln. C. Paal und Hörnstein stellten nunmehr das bis dahin unbekannte Acetolakton dar, indem sie auf das Lacton Essigsäureanhydrid im Überschuss einwirken liessen. Der so hergestellte Körper, welche nur noch durch einen wasserstoffreichern verunreinigt war, war in Aether und in Benzol löslich und es gelang aus demselben durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid einen 1.1. Diphenylsorbit herzustellen. Da nicht anzunehmen ist, dass bei den geringen Temperatursteigerungen, welche zum Vollzug der einzelnen Reaktionen nötig sind, sterische Umlagerungen eintreten, so bezeichnete C. Paal und Hörnstein diesen 1.1 Diphenyl —d— glukosohexit als 1.1 Diphenylsorbit.

Im Anschluss an diese Arbeit versuchte auf Anregung des Herrn Prof. C. Paal C. Weidenkaff[1]) die Darstellung 1.1 Diphenylgalaktohexit.

Er verwendete hiezu das von Schnelle und Tollens[2]) schon beschriebene Lacton der Galactonsäure, welches er durch Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ebenfalls in das Tetraacetyllacton

1. Berichte d. chem. Gesellchaft. XXXIX. 2827 (1906).
2. Annalen d. Chemie 271. 81.

überführte. Dieses Tetraacetylgalaktonsäurelacton war reiner als dies entsprechende Glykonsäurederivat. Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf dieses Tetraacetylgalaktonsäurelacton gelangte Weidenkaff zu einem bei 157—160° schmelzenden 1.1 Diphenylgalaktohexit, welcher pro Molekül ein Molekül Krystallwasser enthielt. Derselbe zeigte jedoch eine sehr starke Rechtsdrehung, welche fast ebensogross war, wie die des Diphenylsorbits ohne dass natürlich beide Körper identisch waren. Während nun die rechtsdrehende Glykonsäure ein stark rechtsdrehendes Tetraacetyl —d— glykonsäurelacton und einen stark rechtsdrehenden 1.1 Diphenylsorbit liefert, entsteht aus der stark links drehenden Galaktonsäure ein sehr schwach links drehendes Acetolacton; die Drehung beträgt nur 1°. Dieses, wenn auch nur schwach linksdrehende Tetraacetylgalactonsäurelacton gibt aber dann einen stark rechtsdrehenden 1.1 Diphenylsorbit. Ob hiebei nun eine Umwandlung in einem 1.1 Diphenyl—l—dulcit stattgefunden hat, welche an die von Walden[1]) beschriebene sterische Umlagerungen erinnern würde, lassen C. Paal und Weidenkaff dahingestellt. Ebenso wäre es ja möglich dass sogar noch tiefergreifendere sterische Umlagerungen vollzogen hätten. C. Paal und Weidenkaff bezeichneten aus diesem Grunde den von ihnen hergestellten Körper nicht als 1.1 Diphenyldulcit, analog dem 1.1 Diphenylsorbit, sondern sie nennen ihn gemäss seiner Herstellung aus d Galaktonsäure 1.1 Diphenyl—d—galaktohexit.

An diese Versuche anschliessend untersuchte ich die Reaktionsprodukte der Einwirkung von Tetra-

1. Berichte d. chem. Gesellschaft XXX. (1897) 3146.

acetyl—d—glykonsäurelacton auf Ortho- und Parabromtolylmagnesium an Stelle des Phenylmagnesiumbromides des Grignard'schen Reagens. Es stellte sich hiebei heraus, dass Orthobromtoluol, welches mit Magnesium schon träger reagiert wie Parabromtoluol, keinen entsprechenden 1.1 Diorthotolylsorbit zu bilden vermag. Wahrscheinlich rührt dies von einer sterischen Hinderung infolge der Orthostellung der Substituenten her. Parabromtoluol wirkte viel kräftiger auf Magnesium ein wie Brombenzol oder Orthobromtoluol und das aus Parabromtoluol hergestellte Grignard'sche Reagenz führte auch zu dem gesuchten Reaktionsprodukt, welches ich auf Grund der dem 1.1 Diphenylsorbit völlig analogen Darstellungsweise und seines optischen Verhaltens als 1.1 Diparatolylsorbit bezeichnete. Derselbe zeigte einen höheren Schmelzpunkt als der Diphenylsorbit, und eine sehr starke Rechtsdrehung. In seiner Löslichkeit stimmte er ziemlich mit dem Diphenylsorbit überein.

Neben diesen wahren Homologen des 1.1 Diphenylsorbites versuchte ich auch einen 1.1 Dibenzylsorbit herzustellen. Benzylchlorid reagiert mit Magnesium noch viel heftiger wie Parabromtoluol und auch die Einwirkung des Reaktionsgemisches auf das Tetraacetyl —d— glykonsäurelacton war eine viel energischere wie die der Phenyl- und Tolylmagnesiumhaloïde. Der neue Körper zeigte einen viel tieferen Schmelzpunkt als der Diphenylsorbit und unterschied sich vom Diphenyl- und Ditolylsorbit besonders noch dadurch, dass er optisch inaktiv ist. Ob durch die viel heftigere Reaktion sterische Umlagerungen hervorgerufen werden, oder ob andere Gründe dieselbe bedingen, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden.

Interessant und ganz von der des Diphenyl- und Ditolylsorbites abweichend ist auch die Löslichkeit des 1.1 Dibenzyl—d—glukosohexites. Während die Löslichkeit der beiden anderen in Wasser allmählich zunimmt mit steigender Temperatur, so dass die Löslichkeitskurve eine Gerade bildet, ist dies beim 1.1 Dibenzyl —d— glukososorbit nicht der Fall, indem hier die Löslichkeit bis 85^0 ganz allmählich ansteigt, dann aber plötzlich sehr stark zunimmt, so dass hier die Löslichkeitskurve eine ziemlich plötzliche Richtungsänderung erfährt.

Auch waren die Ausbeuten bei der Herstellung des Dibenzyl—d—glukosohexites grössere als die an Tolylsorbit erzielten, so dass man annehmen darf, dass die Benzylgruppe die Anlagerung nicht hindert, ja vielleicht sogar begünstigt.

B. Experimenteller Teil.

Im Anschluss an die Versuche, welche C. Paal in Gemeinschaft mit C. Weidenkaff und Fr. Hörnstein ausgeführt hat und durch welche festgestellt wurde, dass man aus den Acetolactonen der Galakton- und der Glykonsäure mittels der Grignard'schen Reaktion di-arylierte dem Mannit analoge Polyalkohole erhält, oblag mir die Aufgabe die Versuche Fr. Hörnsteins zu erweitern und die von ihm schon erhaltenen Resultate nochmals nachzuprüfen, wobei ich im Gegensatz zu ihm gereinigte Glykonsäure verwendete, da es Hörnstein bei Verwendung von ungereinigter Glykonsäure nicht gelungen war, reines Acetolacton zu erhalten.

Dementsprechend gliederte sich meine Arbeit

1. in die Reinigung der Glykonsäure
2. in die Herstellung eines 1.1 Diphenyl—d—sorbites (Wiederholung der Hörnstein'schen Versuche)
3. in die Versuche zur Herstellung eines 1.1 Di-ortho Tolylsorbites
4. in die Versuche zur Herstellung eines 1.1 Diparatolylsorbites und
5. in die Versuche zur Herstellung eines 1.1 Dibenzylsorbites, wobei jedesmal natürlich die Eigenschaften der dargestellten Körper zu bestimmen waren.

Als Ausgangmaterial für alle diese Versuche diente die C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogene d-Glykonsäure.

I. Reinigung der Glykonsäure.

Um die käufliche Glykonsäure von ihren allenfallsigen Verunreinigungen zu befreien, wurden 70 gr derselben mit 1.00 gr CaO, welches mit sehr wenig Wasser aufgeschlämmt war, neutralisiert. Hierauf wurde zur Fällung des überschüssigen Kalkes ca 15 Min. Kohlensäure eingeleitet und der so gebildete kohlensaure Kalk in der Wärme abfiltriert. Die Lösung des glykonsauren Kalkes wurde eingeengt und aus ihr das Salz mit absolutem Alkohol ausgefällt, dann filtriert und auf dem Tonteller getrocknet. Von dem so erhaltenem glykonsaurem Calcium wurde ein kleiner Teil im Exikator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann von diesem der Wassergehalt durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz festgestellt.

0.3042 gr enthielten 0.0122 gr H_2O = 4.01%, also ein Molekül Krystallwasser. Berechnet man den Wassergehalt so enthalten

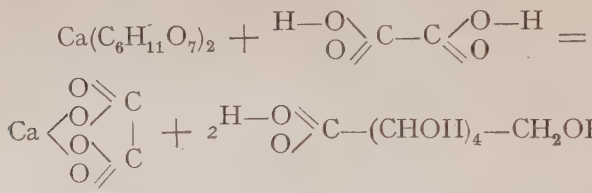
0.3042 gr . . . . 0.0123 gr H_2O = 4.04%.

Um den Gehalt an Calcium zu ermitteln, wurden nun 0.2825 gr des wasserfreien Salzes im Platintiegel vorsichtig verascht und das Gewicht der bis zur Gewichtskonstanz wiederholt geglühten Asche zu 0.0368 gr bestimmt.

Gefunden: 0.2825 gr $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ geben 0.0368 gr CaO = 13.03% CaO.

Berechnet: 0.2825 gr $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ geben 0.0367 gr CaO = 13.02% CaO.

Die Ausbeute an $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot H_2O$ betrug 76.5 gr = 95% der Theorie. Um nun aus dem so gereinigten glykonsaurem Calcium die Glykonsäure selbst wieder zu erhalten, wurden 76 gr desselben in möglicht wenig Wasser gelöst und dann mit der theoretischen Menge 21.4 (21.37) gr Oxalsäure versetzt.



Nachdem das entstandene Calciumoxalat in der Wärme abfiltriert worden war, wurde das Filtrat, welches die Glykonsäure enthielt, auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingeengt und dann in vacuo über Schwefelsäure aufbewahrt.

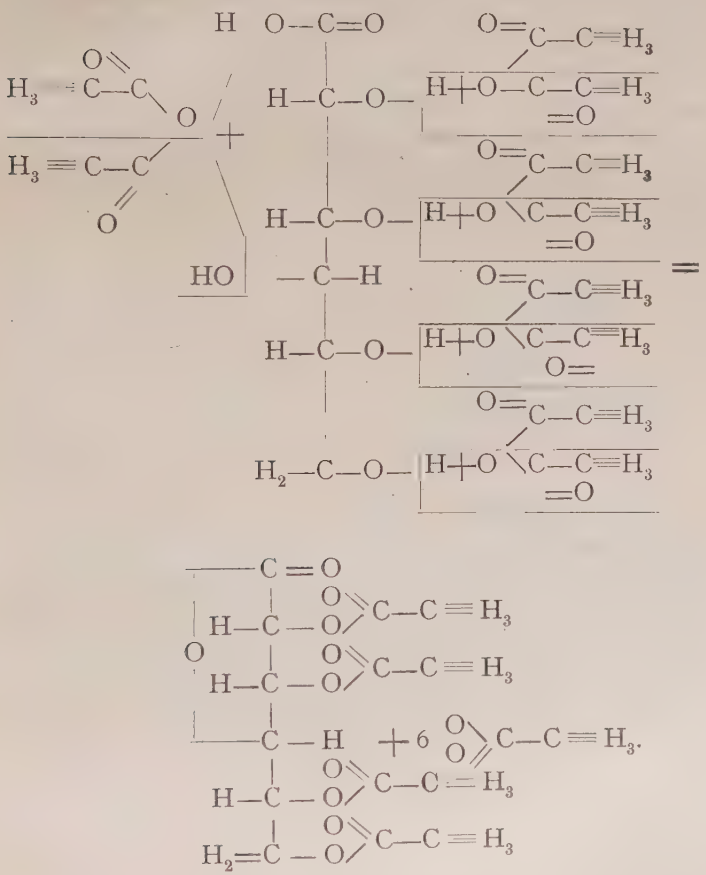
Die Ausbeute von gereinigter Glykonsäure betrug 66 gr also 94.3% der verwendeten Mengen der ungereinigten Säure.

II. Darstellung eines reinen Tetraacetylglykonsäurelactones.

Um aus der gereinigten Glykonsäure ein reines Tetraacetylglykonsäurelacton herzustellen, wurde nach der von Hörnstein angegebenen Methode derart verfahren, dass je 30 gr der gereinigten Säure mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid erwärmt wurden. Hiebei tritt nach ca $^1/_2$—1^h plötzlich eine sehr heftiger Reaktion unter Siedeerscheinungen ein welche zur Mischung der Componenten führt. Hierauf wurde noch 4^h auf dem Wasserbade erwärmt und dann das

überschüssige Essigsäureanhydrid sowie die bei der Reaktion entstandene Essigsäure in vacuo abdestilliert

Den Vorgang der Acetylierung zeigt folgende Gleichung.



Um die Acetylierung vollständig durchzuführen, wurde nochmals mit einem Teil Essigsäureanhydrid erwärmt und dann abermals der Überschuss von Essigsäureanhydrid sowie die entstandene Essigsäure in

vacuo abdestilliert. Nachdem man das so hergestellte Acetolacton mit etwas Benzol aus dem Kolben gespült hatte, wurde es im evakuierten Exsikator über Schwefelsäure, Aetznatron und Paraffin unter zeitweiligem Erwärmen abgedunstes, bis der Geruch nach Essigsäure und nach Benzol verschwunden war und das Gewicht konstant blieb. Dieses Acetolacton hatte die von Hörnstein schon beschriebenen Eigenschaften, zeigte aber bei der Analyse Werte, welche genau auf die Zusammensetzung des Tetraacetylgylkonsäurelacton stimmen.

I. 0.5207 gr Subst. gaben 0.9247 gr CO_2 u. 0.2478 gr H_2O.
II. 0.4356 » » » 0.7772 » CO_2 u. 0.2068 gr H_2O.

Berechnet: C = 48.55% H = 5.20%
Gefunden I.: C = 48.57% H = 5.11%
II.: C = 48.66% H = 5.31%

Später wurde nochmals ein Tetraacetylglykonsäurelacton hergestellt, bei welchem von ungereinigter Säure ausgegangen wurde, was zur Folge hatte, dass der Gehalt an H ein zu grosser war, wie dies schon Hörnstein festgestellt hatte. Dieses unreine Lacton hatte folgende Zusammensetzung, welche mit der von Hörnstein angegebenen übereinstimmt.

I. 0.3243 gr Subst. gaben 0.5785 gr CO_2 u. 0.1666 gr H_2O
II. 0.4036 » » » 0.7177 gr CO_2 u. 0.2039 gr H_2O

Berechnet: C = 48.55% H = 5.20%
Resultate Hörnsteins: C = 48.58% H = 5.77%
Gefunden I.: C = 48.65% H = 5.75%
II.: C = 48.50% H = 5.65%

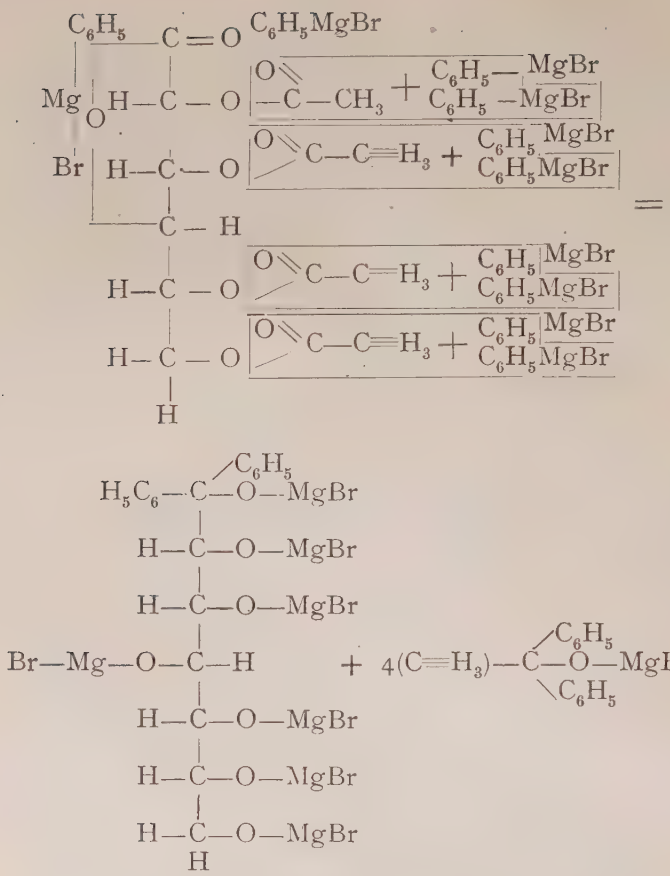
Von dem aus gereinigter Glykonsäure hergestellten Tetraacetylglykonsäurelacton wurde das optische Drehungsvermögen bestimmt, indem 0.6667 gr desselben in 27,3905 gr Benzol zu einer 2.434%igen Lösung vom s. $G_{(20)} = 0.8993$ aufgelöst wurden, welche im 220 mm Rohr eine Ablenkung von $\alpha = 4.60^0$. 4.56^0. 4.52^0. 4.50^0 zeigte.

Hieraus berechnet sich

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{4.54 \cdot 100}{0.8993 \cdot 22 \cdot 2.434} = 94.28^0.$$

III. Darstellung des 1.1 Diphenylsorbites.

Zur Darstellung des 1.1 Diphenylsorbites wurde das von Franz Hörnstein angegebene Verfahren befolgt, indem 5.6 gr Magnesiumband in 36.6 gr Brombenzol und 100 ccm Aether gelöst wurden. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde in kleinen Mengen unter stetem Umschütteln die Lösung von 6.12 gr Tetraacetylglykonsäurelacton in 20 ccm Benzol zugegeben und das Reaktionsgemisch ca. $1^1/_2{}^h$ auf dem Wasserbad erwärmt, wodurch sich als Zwischenprodukt ein grauer körniger Körper bildete, dessen Bildung folgende Gleichung versinnlicht.



Um nun dieses Reaktionsprodukt wieder zu zersetzen und an Stelle der Gruppe Mg—Br Wasserstoff einzuführen, wurde anfangs Eis in kleinen Stückchen und dann zur Vollendung der Zersetzung die Hälfte der zur Überführung von 5.6 gr Magnesium in Sulfat nötigen Menge Schwefelsäure, also 34.2 gr 25%ige Säure zugegeben, wobei stets gut gekühlt wurde. Dem Gange der Umsetzung entsprechend bilden sich eine wässerige und eine ätherische Schicht. Ein Teil

des Sorbites scheidet sich hiebei zwischen beiden Schichten aus und kann abfiltriert werden, während die Hauptmenge desselben in Lösung blieb. Aus der ätherischen Schicht schied sich beim Versetzen mit Petroläther nur eine geringe Menge Hexit aus. Um den in der wässerigen Schicht gelösten Hexit zu erhalten, wurde diese Schicht mehrfach mit Essigaether ausgeschüttelt, dieser dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und mit Petrolaether der Hexit gefällt. Alle diese Rohausbeuten wurden gesammelt und zur Reinigung, besonders von dem beigemengten Carbinol, mehrmals aus Essigaether und aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Die Ausbeute an reinem 1.1 Diphenylsorbit betrug 0.5305 gr = 11.3% der Theorie.

Der Schmelzpunkt des in feinen seidenglänzenden Nädelchen krystallisierenden Hexites liegt bei 157°.

Die physikalischen Eigenschaften stimmten vollkommen mit den von Paal u. Hörnstein angegebenen überein. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1208 gr Substanz gab 0.2858 gr CO_2 und 0.0738 gr H_2O.

$(C_6H_5)_2 = CH-(CHOH)_4\ CH_2OH$:

Berechnet: C = 64.63% H = 6.63%

Gefunden: C = 64.52% H = 6.82%

IV. Versuche zur Darstellung des 1.1 Diorthotolylsorbites.

Zur Darstellung des 1.1 Diorthotolylsorbites wurde in analoger Weise wie zur Herstellung des 1.1 Diphenylsorbites verfahren, indem man ebenfalls auf 1 Molekül Acetolacton statt der berechneten Menge von 10 Molekülen 13 Molekülen des Magnesiumtolylbromides zur Reaktion brachte. Das Magnesiumtolyl-

bromid wurde hergestellt indem man 4.9 gr Magnesiumband nach mechanischer Reinigung in 35 gr o—Bromtoluol und in 100 cm^3 Aether unter Zugabe eines Körnchen Jod zur Aktivierung auflöste. Eine völlige Lösung des Magnesiums konnte jedoch erst nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad und nach Zugabe von weiterem 5 gr Orthotolylbromides erreicht werden. Nachdem das Magnesium vollkommen gelöst war, wurde in das erkaltete Gemisch unter stetem Umschütteln die berechnete Menge von 5.5 gr Acetolacton in 30 cm^3 trockenem Benzol gelöst zugegeben. In der Art wie das Acetolacton zugegeben wurde, sowie in der Zeitdauer des Erhitzens des Reaktionsgemisches unterschieden sich die vier Versuche dieser Versuchsreihe.

Beim ersten dieser Versuche wurde das Acetolacton in 4 Teilen in Zwischenräumen von je 1 Minute zugegeben und das Reaktionsgemisch nach heftigem Umschütteln ca. $^3/_4{}^h$ erhitzt. Hiebei schied sich ein sehr grobkörniges graubraunes Reaktionsprodukt ab.

Beim zweiten Versuch wurde das Acetolacton ebenfalls in 4 Teilen rasch nach einander unter stetem Umschütteln zugegeben, jedoch wurde das grau aussehende grobkörnige Reaktionsprodukt erst nach 15 stündigem Stehen in der Kälte noch $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Der dritte dieser Versuche unterschied sich von den beiden ersten dadurch, dass die 5.5 gr Acetolacton in 50 gr trockenen Benzol gelöst und diese Lösung in ganz kleinen Teilen in Abständen von je 3 Minuten unter stetem Umschütteln jedoch ohne äussere Kühlung zugegeben. Hiebei schied sich ein

feinkörniges Reaktionsprodukt ab, welches dann sofort $1^1/_2{}^h$ auf dem Wasserbad erhitzt wurde.

Der letzte Versuch dieser Reihe stimmte in der Art des Zugebens des Acetolactones mit dem vorigen überein und es bildete sich auch hier ein hellgraues feinkörniges Reaktionsprodukt, welches nach ca. 15 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch 3^h auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

In der Art der Zersetzung der Reaktionsgemische stimmten die einzelnen Versuche wieder mit einander überein, indem dieselben unter steter Eiskühlung zuerst mit wenig Eis und dann mit der berechneten Menge $25^0/_0$ige Schwefelsäure, welche aus 10 gr konzentrierter Schwefelsäure und 29 gr Wasser hergestellt worden war, zersetzt wurde.

Im Gegensatz zu der analogen Zersetzung bei der Herstellung des 1.1 Diphenylsorbites trat bei der Zersetzung der Reaktionsgemische der zweiten Versuchsreihe keine Erwärmung ein. Nach vollendeter Zersetzung trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine ätherische und eine wässerige, ohne dass sich zwischen beiden Schichten Sorbit ausgeschieden hätte. Nach der Trennung beider Schichten wurde die wässerige Schicht mit Essigaether ausgeschüttelt und der Essigaether nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat mit Petrolaether versetzt um den 1.1 Diorthotolylsorbit abzuscheiden. Zum gleichen Zweck wurde auch die ätherische Schicht mit Petrolaether versetzt.

Nach 24 stündigem Stehen war auch sowohl aus der ätherischen Schicht als auch aus dem Essigaetherauszug der wässerigen Schicht eine Auscheidung erfolgt, welche sich jedoch in Aether vollkommen löste und sich aus der aetherischen Lösung durch Petrol-

aether nicht wieder ausscheiden liess. Es handelte sich hier also um Carbinole, wahrscheinlich Methyltolylcarbinole.

Eine Bildung von 1.1 Diorthotolylsorbit war jedoch nich erfolgt, da derselbe sich sonst aus dem Essigaetherauszug oder aus der aetherischen Schichte auf Zusatz von Petrolaether hätte ausscheiden müssen, ohne in Aether löslich zu sein.

V. Darstellung des 1.1 Diparatolylsorbites.

Um nun festzustellen ob die Darstellung von Homologen des 1.1 Diphenylsorbites überhaupt unmöglich sei, oder ob nur die Orthostellung die Entstehung eines 1.1 Diorthotolylsorbites hindert, wurden die Versuche mit Parabromtoluol fortgesetzt. Es wurden hiebei in ganz analoger Weise 13 Moleküle des Paratolylmagnesiumbromids auf je 1 Molekül des Tetraacetylglykonsäurelactones angewendet. Es gelangten also 4.9 gr Magnesiumband in 100 cm^3 Aether und in 37 gr Parabromtoluol zur Lösung. Dass ein geringer Überschuss von Parabromtotuol nämlich 37 gr statt 34.5 gr angewendet wurde sollte bewirken, dass auch die letzten Reste Magnesium in Lösung gingen. Auf Zusatz eines Körnchen Jod begann die Reaktion stets von selbst und war nach ca. 1 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade stets beendet. Als beste Art der Zugabe des Acetolactiones erwies sich die, die berechnete Menge von 5.5 gr Acetolacton in 50 cm^3 trockenem Benzol zu lösen und diese Lösung in möglichst kleinen Teilen in Zwischenräumen von je 2 Minuten unter stetem Umschütteln zuzugeben. Dies wurde dadurch bestätigt, dass ein Versuch, bei welchem das

Acetolacton in zwei Teilen rasch zugegeben wurde, keine Ausbeute lieferte. Ferner erwies es sich als zweckmässig, das Reaktionsgemisch erst 15^h bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen und dann erst dasselbe $1^1/_2{}^h$ auf dem Wasserbade zu erhitzen.

Die Zersetzung des Reaktionsproduktes erfolgte analog der Zersetzung bei der Herstellung des 1.1 Diphenylsorbites derart, dass unter steter Eiskühlung zuerst kleine Eisstückchen und dann die berechnete Menge von 29 gr $25^0/_0$iger Schwefelsäure zugegeben wurde. Hiebei trat stets eine schwache Reaktion und eine geringe Erwärmung ein. Nach vollendeter Zersetzung schied sich das Reaktionsgemisch in eine aetherische und in eine wässerige Schicht, ohne dass sich zwischen beiden Schichten Sorbit ausgeschieden hätte. Es wurden deshalb die beiden Schichten getrennt und die aetherische Schicht nach Zusatz von 50 cm^3 Aether, der die Abscheidung der Carbinole hintanhalten sollte mit Petrolaether versetzt. Die wässerige Schicht wurde mit Essigaether ausgeschüttelt und der Essigaetherauszug nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat mit Petrolaether und etwas Aether versetzt. Während sich aus dieser Essigaetherausschüttelung nur sehr geringe Mengen Ditolylsorbit ausschieden, entstand in der aetherischen Schicht ein voluminöser Niederschlag dieses Körpers.

Die Rohausbeuten schwankten bei den fünf Versuchen dieser Versuchsreihe, welche positives Resultat hatten, zwischen 0.5—0.8 gr. Durch Umkrystallisieren zuerst aus Essigaether und dann mehrmals aus Wasser konnte der reine Diparatolylsorbit erhalten werden. Die Ausbeuten an reinem Diparatolylsorbit

betrugen bei den einzelnen Versuchen zwischen 0.461—0614 gr also 8—10.7% der Theorie.

Der neue Körper krystallisierte in büscheligen Aggregaten welche aus glänzenden etwas gelblichen Nädelchen bestanden. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen $169^1/_2$—170^0. Seine Löslichkeit in kaltem und heissem Wasser ist ziemlich gleich, ebenso die in Alkohol, welche jedoch grösser ist wie die in Wasser. In Essigaether und in Aceton ist er nur in der Wärme löslich; während er in Benzol und Chloroform sich auch beim Erwärmen kaum löst. In Methylalkohol ist er schon in der Kälte sehr leicht löslich. Zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurde eine übersättigte Lösung hergestellt und diese mehrere Tage bei 20^0 stehen lassen, wodurch ein Teil des Diparatoluylsorbites wieder auskrystallisierte. Von der überstehenden gesättigten Lösung wurde dann 12.2816 gr Lösung in vacuo verdunstet, wobei 0.0407 gr Sorbit zurückblieben. Ganz analog wurde bei der Ermittelung der Löslichkeit des Diparatoluylsorbites in Alkohol verfahren. 10.8314 gr alkoholischer Lösung hinterliessen beim Verdunsten 0.0964 gr Diparatolylsorbit.

Dementsprechend lösen:
100 Teile Wasser 0.3333 Teile Diparatolylsorbit und 100 Teile Alkohol 0.8900 Teile Diparatolylsorbit.

Zur Ermittelung des optischen Drehungsvermögens wurde zuerst 0.0932 gr Sorbit in 20.5932 gr Alkohol gelöst und der Drehungswinkel im Landolt-Lippichschen Apparat bestimmt. Dann wurde die Bestimmung mit einer Lösung von 0.1222 gr Sorbit in 45.5320 gr Alkohol wiederholt. Es ergaben sich hiebei folgende Werte.

I. p = 0.404; s = 0.80949; l = 200; α = + 0.60; + 0.65; + 0.70; + 0.66;
II. p = 0.268; s = 0. 8059; l = 200; α = + 0.44; + 0.40; + 0.42; + 0.41; + 0.42.

I. $[\alpha]_D^{20}$ = + 97.10° II. $[\alpha]_D^{20}$ = + 97.23°

Die Analyse des neuen Körpers ergab folgende Werte:

I. 0.0848 gr Subst. gaben 0.2058 gr CO_2 u. 0.0562 gr H_2O.
II. 0.1352 » » » 0.3273 gr CO_2 u. 0.0888 gr H_2O.

$(C_6H_4CH_3)_2 \cdot COH \cdot (CHOH)_4 \; CH_2(OH_2) = C_{20}H_{26}O_6$.

Berechnet: 66.26% C 7.24% H
Gefunden I.: 66.19% C 7.41% H
II.: 66.05% C 7.35% H

VI. Darstellung des 1.1 Dibenzylsorbites.

Eine weitere Reihe von Versuchen wurde zur Herstellung des 1.1 Dibenzylsorbites unternommen. Es wurde hiebei analog den früheren Versuchen verfahren, indem 4.9 gr gereinigtes Magnesiumband in 30 gr Benzylchlorid und 100 ccm Aether gelöst wurden. Das hiezu verwendete Benzylchlorid war durch wiederholte Destillation gereinigt worden und zeigte den Siedepunkt 176—178°. Die Anwendung eines geringen Überschusses 30 gr statt der theoretischen Menge 25.7 gr hatte den Zweck eine völlige Lösung auch der letzten Reste des Magnesiums zu bewirken.

Die Lösung geht auf Zusatz von etwas Jod derart stürmisch vor sich, dass für sehr starke Kühlung des Kolbens gesorgt werden muss, um ein Abdestillieren des Aethers zu vermeiden. Nachdem nach ca.

$^3/_4$ ständigem Stehen ohne Erwärmen sich das Magnesium völlig gelöst hatte wurde unter stetem Umschütteln die Lösung des Acetolactons, welche aus 5.5 gr Tetraacetylglykonsäurelacton und 35 gr trockenen Benzol bestand, zugegeben. Auch hier trat beim Zugeben des Acetolactones, welches in sehr kleinen Teilen in Abständen von je 2 Minuten erfolgte von selbst eine kräftige Reaktion ein. Nur bei einem von den fünf Versuchen dieser Versuchsreihe wurde das Acetalacton rascher und in 5 Teilen zugegeben, was eine grobkörnige Abscheidung des Reaktionsproduktes und eine verminderte Ausbeute zur Folge hatte. Nach der Zugabe des Acetolactones blieb das Reaktionsgemisch ca 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann noch ca. 1^h am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch unter guter Kühlung durch Eisstückchen und hierauf mit der berechneten Menge $25^0/_0$iger Schwefelsäure zersetzt. Auch diese Reaktion zeigte einen viel lebhafteren Verlauf wie analogen Reaktion bei der Darstellung des 1.1 Diphenyl- und des 1.1 Diparatolylsorbites.

Hiebei trennte sich die Flüssigkeit in eine aetherische und in eine wässerige Schicht, zwischen welchen sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure Sorbit ausschied. Derselbe wurde beim Trennen der beiden Schichten auf dem Filter gesammelt und stellte stets die Hauptmenge der Ausbeute dar. Aus der aetherischen Schicht schied sich auf Zusatz von Aether und Petrolaether ebenfalls Dibenzylsorbit aus. Die wässerige Schicht wurde mit Eissigaether ausgeschüttelt, der Essigaetherauszug mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann mit Petrolaether ver-

setzt. Jedoch nur bei einem Versuch, bei welchem das Acetolacton in grossen Teilen und rasch zugegeben worden war, enthielt der Essigaetherauszug der wässerigen Schicht etwas Dibenzylsorbit. Die Rohausbeuten, deren Gewicht zwischen 0.83—1.24 gr schwankte, wurden nun mehrmals mit Aether gewaschen, dann aus Essigaether und hierauf mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.

Der Dibenzylsorbit krystallisiert in Form farbloser, rhombischer, durch steile Pyramiden zugespitzter Prismen, welche zu gestrickten Formen dicht verwachsen sind. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 146—147°.

In kaltem Wasser löst der Dibenzylsorbit nur wenig, während er sich in siedendem Wasser sehr leicht löst. Aus dieser Lösung scheidet sich die Hauptmenge des Dibenzylsorbites beim Abkühlen zwischen 90° und 85° in Form dichter Drusen wieder aus. In Alkohol ist er ziemlich löslich, in Aether und Petrolaether dagegen ganz unlöslich. In siedendem Essigaether löst er sich sehr leicht und scheidet sich beim Abkühlen in Form concentrisch gruppierter aus feinen Nadeln bestehenden Drusen wieder aus. Diese Auscheidung erfolgt jedoch allmählich und nicht spontan wie in der wässerigen Lösung. In Aceton und in Methylalkohol ist er schon in der Kälte löslich, während er sich in Benzol und Chloroform in der Kälte gar nicht und beim Erwärmen nur sehr schwer löst.

Um die Löslichkeit in Wasser und in Alkohol zu bestimmen, wurden übersättigte Lösungen hergestellt, aus welchen dann ein Teil des Dibenzylsorbites wieder auskrystallisierte. Dieser wurde von den so entstan-

denen gesättigten Lösungen abfiltriert und von den Filtraten je eine abgewogene Menge in vacuo verdunstet.

14.3602 gr wässerige Lösung enthielten 0.0560 gr Sorbit
8.1621 gr alkoholische Lösung enthielten 0.1442 gr Sorbit.

Demnach lösen also bei 19°

100 Teile Wasser 0.039 Teile Dibenzylsorbit und
100 Teile Alkohol 0.890 Teile Dibenzylsorbit.

Der neue Körper dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden vom 1.1 Dibenzylsorbit ebensowenig wie vom 1.1 Diphenyl- und vom 1.1 Diparatolylsorbit reduziert.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.0970 gr Subst. gab 0.2349 gr CO_2 u. 0.0630 gr HO_2
II. 0.1721 » » » 0.4161 » CO_2 u. 0.1137 » H_2O
III. 0.1235 » » » 0.2989 » CO_2 u. 0.0811 » H_2O.

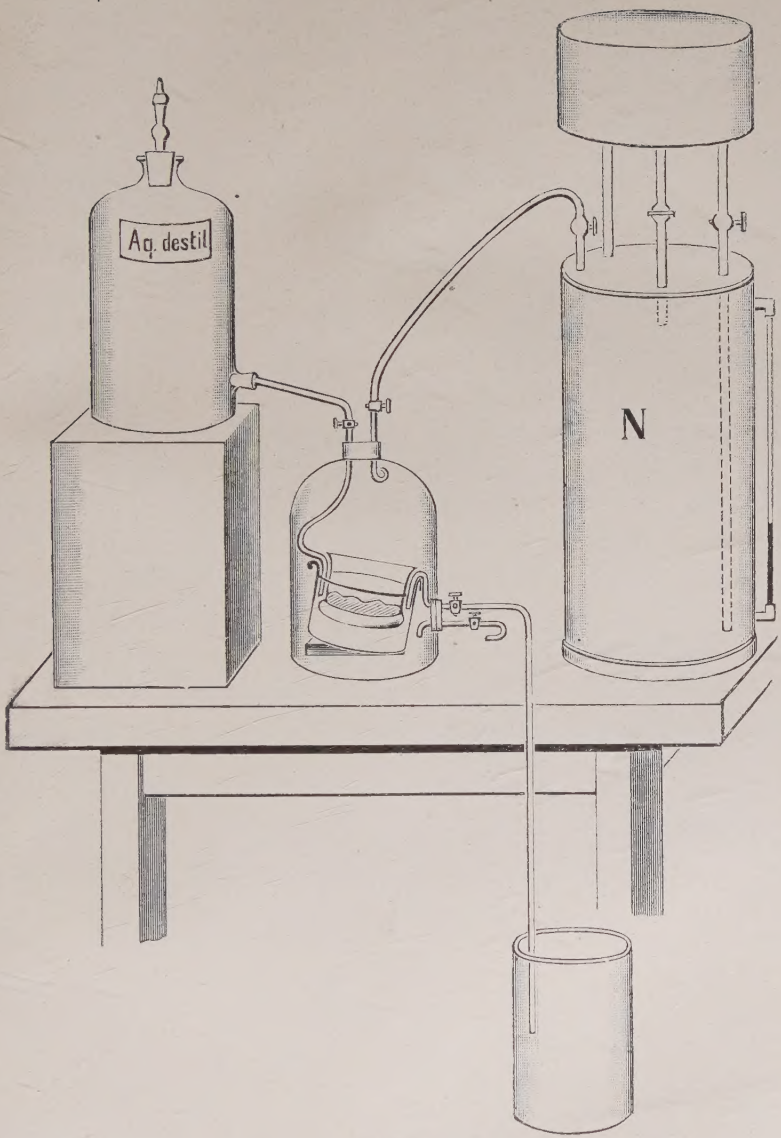
Berechnet: 66.26% C und 7.24% H
Gefunden I.: 66.04% C und 7.27% H
II.: 66.09% C und 7.39% H
III.: 66.00% C und 7.35% H.

Vorstehende Arbeit wurde von mir während des Wintersemesters 1906/07 und während des Sommersemesters 1907 im Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen ausgeführt und im Sommersemester 1908 im Lehrerlaboratorium der kgl. Kreis-Oberrealschule zu Nürnberg beendet.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Paal, welcher die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir stets mit Rat zur Seite stand, sowie Herrn Rektor Dr. Ch. Kellermann und Herrn Prof. Dr. Fr. Küspert, welchen ich die Erlaubnis zum Arbeiten im Lehrerlaboratorium der kgl. Kreis-Oberrealschule verdanke, hiemit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich Karl Gottlieb Küster wurde am 13. Juli 1883 zu München als der Sohn des 1888 verstorbenen Buchhalters Karl Küster und seiner Gattin Magarete geb. Taubmann geboren. Ich bin Bayer und bekenne mich zur evang. Konfession. Nachdem ich die Kreisrealschule und die chemisch-technische Abteilung der Industrieschule zu Nürnberg absolviert hatte, widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften und besuchte 1902/03 die Universität Würzburg und von 1903 bis 1906 die Technische Hochschule und die Universität zu München. Im Juni 1906 unterzog ich mich als Extraneus der Absolutorialprüfung am Realgymnasium Nürnberg und Oktober 1906 legte ich das Examen für das Lehramt der beschreibenden Naturwissenschaften ab. 1906/07 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen und legte Oktober 1907 das Lehramtsexamen für Chemie ab. Nachdem ich von Oktober 1907 bis Februar 1908 meiner Militärpflicht genügte, vollendete ich die vorliegende Arbeit im Lehrerlaboratorium der kgl. Kreis-Oberrealschule zu Nürnberg.


Aq. destil
N